

BRUCHMECHANISCHE UNTERSUCHUNG VON
METALL/KERAMIK-VERBUNDSYSTEMEN FÜR DIE
ANWENDUNG IN DER HOCHTEMPERATURBRENNSTOFFZELLE
(SOFC)

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Bernd Josef Kuhn
aus Schwandorf

genehmigt von der Fakultät für Natur- und
Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
25. August 2008

Vorsitzender der Prüfungskommission
Prof. Dr. Albrecht Wolter

Hauptberichterstatter
Prof. Dr. Günter Borchardt

Berichterstatter
Prof. Dr. Lorenz Singheiser

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Datum

Unterschrift

„Because man is fallible, so are his constructions, however. Thus the history of structural engineering (...) may be told in its failures as well as in its triumphs. Success may be grand, but disappointment can often teach us more.“

aus: *„To Engineer Is Human - The Role Of Failure In Successful Design“* von Henry Petroski

Danksagung

Ich möchte mich bei Dr. F.-J. Wetzel, Prof. Dr. G. Borchardt und Prof. Dr. L. Singheiser bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben haben diese Arbeit zu erstellen. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Steinbrech für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die anregenden Diskussionen.

Für die gute Zusammenarbeit gilt mein Dank den Kollegen der Arbeitsgruppe "Keramische Werkstoffe", insbesondere Herrn Dr. J. Malzbender für die wissenschaftliche Unterstützung und Hr. J. Mönch, Fr. T. Osipova und Fr. M. Braun für die technische Unterstützung bei meinen Arbeiten im Labor.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. E. Wessel für die umfangreichen rasterelektronischen Untersuchungen, den Mitarbeitern der Metallographie, bei Hr. J. Mertens (IEF-1) für die Herstellung der ESE-Zellen sowie bei Hr. S. Reichle (ZAT) für die gute Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung mit Lötfolien und Ofenkapazität bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Sarah für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
1.1	Motivation	13
1.2	Das automobiler Bordheizkraftwerk	14
1.3	Zielsetzung der Arbeit	15
2	Grundlagen	17
2.1	Brennstoffzellentypen - Übersicht	17
2.2	Hochtemperaturbrennstoffzelle - Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	18
2.2.1	Funktionsweise	18
2.2.2	Stackdesign	19
2.3	Basiskomponenten planarer SOFC-Stacks	20
2.3.1	Elektrolyt	20
2.3.2	Elektroden	21
2.3.3	Metallische Interkonnectoren	22
2.4	Rahmenbedingungen für die SOFC-Fügetechnik	22
2.4.1	Physikalische Eigenschaften	22
2.4.2	Thermochemische Eigenschaften	23
2.4.3	Fertigungstechnische Rahmenbedingungen	23
2.4.4	Automobilspezifische Anforderungen	23
2.4.5	Zusammenfassendes Anforderungsprofil	24
2.5	Stand der SOFC-Fügetechnik	24
2.5.1	Glaslot	24
2.5.2	Kompressible Dichtungen	25
2.5.3	Kommerziell erhältliche Aktiv-Lote	25
2.5.4	Reactive-Air-Brazing - RAB	26
2.6	Thermochemische Eigenschaften silberbasierter Fügesysteme	26
2.6.1	Das System Ag-O ₂	26
2.6.2	Das System Ag-CuO	29
2.7	Konsequenzen für die mechanische Charakterisierung	31
3	Eigene Untersuchungen	33
3.1	Biegung des Fügebereichs - Belastung in Mode I	33
3.1.1	Probengestaltung	33
3.1.2	Testmethode	34
3.1.3	Probenarten	35
3.1.4	Probenabmessungen	35
3.1.5	Versuchsführung	35
3.1.6	Auswertung	37
3.2	Scherung des Fügebereichs - Belastung in Mode II	38

3.2.1	Versuchsanordnung und Gestaltung der Scherprobe	39
3.2.2	Scherverformung - Rheologischer Ansatz	40
3.2.3	Kriechverformung der Lotmatrix	41
3.3	Datenauswertung und Messfehlerkorrektur	43
3.3.1	Auswertung der Messdaten	43
3.3.2	Korrektur der Messwerte	46
3.4	Thermoschockbehandlung	47
3.5	Versuchsmaterialien	48
3.5.1	Lote	48
3.5.2	Fügepartner	49
3.5.3	Übersicht der untersuchten Fügevarianten	50
3.6	Lötverfahren	51
3.6.1	Temperaturprogramm	51
3.6.2	Werkzeuge	52
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Mode I - Belastung bei Raumtemperatur	53
4.1.1	Versagen des Anodensubstrats der SOFC	53
4.1.2	Mikrostruktur und Schadensmechanismen der Fügungen im Herstellungszustand	54
4.1.3	Schichthaftung im Herstellungszustand	60
4.1.4	Alterung der Fügung im realen Stackbetrieb	62
4.1.5	Mikrostruktur und Schadensmechanismen nach Alterung in oxidierender Atmosphäre	63
4.1.6	Schichthaftung nach Alterung in oxidierender Atmosphäre	66
4.1.7	Mikrostruktur und Schadensmechanismen nach Alterung in reduzierender Atmosphäre	67
4.1.8	Schichthaftung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre	69
4.1.9	Schichthaftung nach Thermoschock	70
4.1.10	Ergänzende Versuche	73
4.2	Mode II - Scherbelastung bei Betriebstemperatur	76
4.2.1	Ermittlung elastischer Kennwerte - Versuche mit kleinen Wegmesswerten	76
4.2.2	Scherverhalten bei konstanter Verformungsrate	77
4.2.3	Scherverhalten bei konstanter Belastung - Zeitstandversuch	80
4.2.4	Relaxationsversuche und Bedeutung der Stackverspannung	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	113
	Anhang	115
A	Formelzeichen und Abkürzungen	115
B	Phasendiagramme	119

C	Sensitivitätsanalyse für Versuche in Mode I - Belastung	125
C.1	Dickenverhältnis von Probensubstrat und Versteifungselement	125
C.2	E-Modul des Lotes	127
D	Curriculum Vitae	129

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

In den letzten Jahren ist die Frage nach zukünftigen klimafreundlicheren Formen der Mobilität verstärkt ins Blickfeld des öffentlichen Interesses gerückt. Die Vorräte fossiler Energieträger sind begrenzt und deren Kosten steigen aufgrund der zunehmenden Nachfrage ständig. So sind einerseits neue nachhaltige Strategien der Energieversorgung gefragt, andererseits steht auch die Effizienzsteigerung bei der Nutzung konventioneller Brennstoffe im Fokus.

Neben dem Wechsel zu CO₂-neutralen Energieträgern stellt vor allem die Reduzierung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs bei gleichzeitiger Senkung der Emissionen in der Entwicklung zukunftsfähiger Kfz-Antriebssysteme eine zentrale Aufgabe dar. „Hybrid-Antriebe“, die Kombination von Verbrennungsmotor und elektrischem Antrieb, wie auch die Brennstoffzellentechnologie gelten aktuell als hochinnovativ und zukunftsweisend im Streben nach geringerem Kraftstoffverbrauch. Die BMW Group verfolgt diese Ziele, hat sich aber darüber hinaus auch zur Aufgabe gemacht, Effizienzsteigerung ohne Abstriche in puncto Fahrdynamik und Komfort zu realisieren.

Seit rund 100 Jahren wird im Automobilbau die Kombination aus Generator und Batterie für die Bordnetzversorgung eingesetzt. Elektrische Verbraucher haben den Energiebedarf in den letzten 30 Jahren vervielfacht. Aufgrund moderner Sicherheits-, Fahrassistenten- und Kommunikationstechnik im Fahrzeug gehen Einschätzungen davon aus, dass der Strombedarf in den nächsten Jahren weiter steigen wird [1, 2]. *„Das gemeinsame Optimum von Mobilität und energetischer Effizienz der Transportleistung, ergibt sich durch eine geschickte Aufteilung der Leistungsbereitstellung für den Vortrieb und für die Nebenaggregate des Fahrzeugs“* [3].

BMW propagiert die Aufgabenteilung von „Verbrennungsmotor für den Antrieb“ und „Brennstoffzelle zur Versorgung des elektrischen Bordnetzes“ [4]. Das zusätzlich zum Verbrennungsmotor eingebaute „Bordheizkraftwerk“ auf Basis einer keramischen Leichtbau-Brennstoffzelle kann den zur Versorgung des Pkw-Bordnetzes notwendigen Benzinverbrauch um etwa 0,5 Liter pro 100 Kilometer senken [3]. Ein weiterer Vorteil der Brennstoffzelle ist die Realisierung einer motorunabhängigen Elektrizitätsversorgung. Diese ermöglicht neue Sicherheits- und Komfort-Funktionen, etwa das Betreiben der Klimaanlage vor dem Fahrbetrieb oder an der Ampel bei abgeschaltetem Motor, die gerade von Kunden der Ober- und Luxusklasse nachgefragt werden [3]. Als Brennstoffzelle kommt eine sog. „SOFC“ (engl.: „Solid Oxide Fuel Cell“) zum Einsatz. Die neue Technik erreicht einen doppelt so hohen Wirkungsgrad wie die heute noch übliche Kombination aus Motor, Lichtmaschine und Batterie. Daraus ergibt sich eine erwartete Einsparung von etwa 50 Prozent bei dem für die Bordnetzversorgung notwendigen Treibstoffverbrauch [3].

1.2 Das automobiler Bordheizkraftwerk

In einem konventionellen Reformer, basierend auf dem Prinzip der partiellen Oxidation, findet bei rund 800°C Betriebstemperatur eine teilweise Umwandlung von Kraftstoffdampf mit Luft zu einem Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff - dem Reformat - statt [5, 6]. In der Brennstoffzelle wird der Kraftstoff durch die kontrollierte Reaktion mit Luftsauerstoff unter Stromproduktion umgesetzt. Nicht verwertetes Restgas wird zurückgeführt oder nachverbrannt. Die entstehende Reaktionswärme dient zur Aufheizung der Prozessluft und

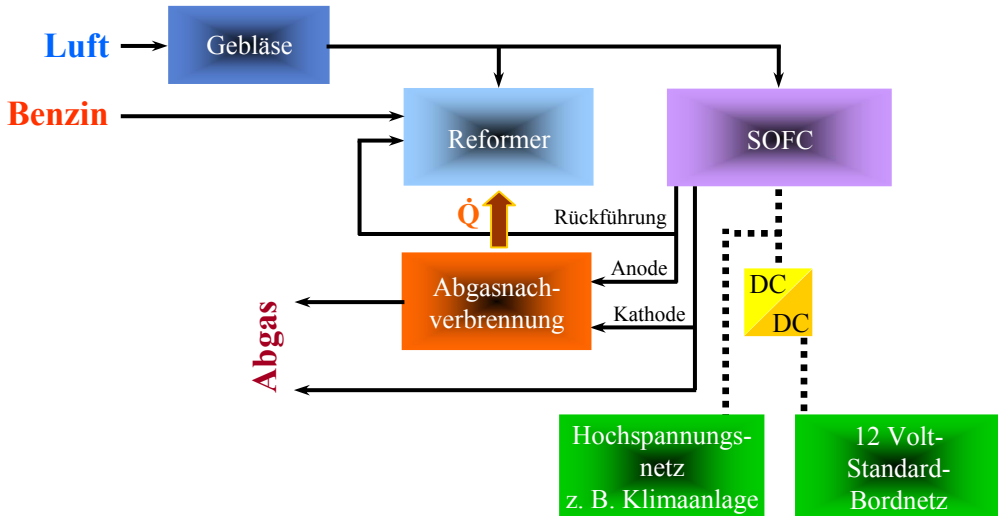


Abbildung 1.1: Prinzip eines automobilen Bordheizkraftwerks (nach [5])

des Reformers [7]. Durch diese prozessinterne Kraft-Wärme-Kopplung wird der Gesamtwirkungsgrad weiter verbessert (siehe Abb. 1.1).

Ein typisches Anforderungsprofil an ein automobiles Brennstoffzellensystem ist in Tabelle 1.1 dargestellt. Im Vergleich zu stationären Anwendungen ergeben sich deutliche Unterschiede.

Anforderung	Zielwert
Maximalleistung	5 kW
Brenngas	Benzin- oder Dieselreformat
Dauerhaltbarkeit	10000 Stunden
Thermozyklen	> 5000
Brenngasnutzung	> 60 Prozent
Startzeit	< 20 Minuten
Gewicht	< 4 kg/kW
Volumen	< 1 L/kW

Tabelle 1.1: Anforderungen an ein automobiles Brennstoffzellensystem [8]

Während die Langzeitstabilität für stationäre Anwendungen aus Wirtschaftlichkeitsgründen mindestens 40.000 h betragen muss, sind 5.000-10.000 h für die Anwendung im Automobil ausreichend [8]. Demgegenüber ist die Schnellstartfähigkeit und die Haltbarkeit über viele An- und Abfahrzyklen, verbunden mit ausgeprägten Temperaturgradienten und -transienten, ein zentraler Aspekt für die Entwicklung eines automobilen Brennstoffzellensystems. Die in Tabelle 1.1 zusammengestellten Zielwerte sind als Momentaufnahme in einem kontinuierlichen

Entwicklungsprozess zu verstehen. Für eine Markteinführung sind die Anforderungen höher. Beispielsweise wird aktuell eine Startzeit von weniger als 15 Minuten angestrebt, was für die Haltbarkeit der Metall/Keramikverbundsysteme der Brennstoffzelle eine der zentralen Entwicklungsaufgaben darstellt.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Da eine einzelne Festoxidbrennstoffzelle unter typischen Betriebsbedingungen eine Arbeitsspannung von weniger als 1 Volt [7] liefert, müssen für die Anwendung in einem Brennstoffzellensystem mehrere Zellen zu sog. Leistungsstacks (engl.: „stack“ = Stapel) zusammengeführt werden. Durch die elektrische Reihenschaltung werden technisch nutzbare Spannungen bereitgestellt. Für einen zuverlässigen Einsatz der SOFC-Stacks kommt neben der elektrochemischen Funktion auch der dauerhaften mechanischen Integrität des Verbundes aus keramischer Zelle und metallischer Gehäusekomponente eine besondere Bedeutung zu. Eine zentrale Rolle spielen im Hinblick auf mechanische Aspekte die Fügeverbindungen des Stacks.

Das Anforderungsprofil für die Fügeverbindungen eines SOFC-Stacks weist harte Kriterien hinsichtlich Abdichtung und Belastung auf. Die Verbindung muss gasdicht und beständig gegen die Betriebsstoffe bei 800°C Dauerbetriebstemperatur sein sowie die Potentialtrennung der Einzelebenen im Stack gewährleisten. Außerdem sollten die Fügungen thermisch induzierten mechanischen Belastungen widerstehen können.

Aufgrund der Kombination keramischer Zellen und metallischer Gehäusekomponenten unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten kommt es beim Betrieb des SOFC-Stacks zu thermomechanischen Eigenspannungen [9]. Der geplante Einsatz der SOFC im Automobil erfordert extrem kurze Startzeiten mit Aufheizraten von 100 K/min und mehr. Die dadurch verursachten hohen Temperaturgradienten über den Stack hinweg verschärfen die Problematik der thermomechanisch induzierten Spannungen [10]. Bisher eingesetzte spröde Fügmaterialien, wie etwa bei Fügekonzepten mit Glasloten, scheinen die geforderte Schnellstartfähigkeit, die für ein automobiltaugliches System unabdingbar ist, nicht ausreichend erbringen zu können.

Mit keramischen „Klebeverfahren“ hergestellte Verbindungen weisen nur geringe Schadens-toleranz auf. Glaslot- und Wasserglassysteme bilden bei Betriebstemperatur teilweise sprödebruchanfällige Materialbrücken [11, 12]. Korrosionseffekte an den Grenzflächen zwischen Fügmaterial und Stackkomponenten können die mechanische Dauerhaltbarkeit der Fügungen negativ beeinflussen. Die Haftung der entstehenden Reaktionsprodukte an den Fügepartnern wird dann zum bestimmenden Faktor für das Verhalten der Verbindung [9, 11].

Je nach Zusammensetzung versprechen metallische Lote eine stärkere Anbindung an die zu fügenden Teile. Auch die im Vergleich zu den bisher genutzten spröden Materialien bessere Verformbarkeit und somit die Fähigkeit, thermomechanische Spannungen abzubauen, bietet Vorteile [13]. Verbindungskonzepte sehen daher verstärkt die Verwendung metallischer Lote bei der konventionellen Fügung von keramischen Zellen „in“ metallische Rahmen und auch der Fügung der Einzelebenen zu einem Stack vor [12].

Die thermomechanischen Eigenschaften sowie der Einfluss von thermochemischen Veränderungen bei Betriebstemperatur auf das mechanische Verhalten derartiger metallischer Lotfügungen zwischen metallischen und keramischen Bauteilen sind allerdings noch weitgehend unerforscht.

Aus dieser Situation entstand die wissenschaftliche Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Durch Kombination mechanischer und werkstoffkundlicher Untersuchungen von Metall/Keramik-Lotfügungen sollten grundlegende Erkenntnisse für langlebige Fügeverbindungen unter den gegebenen SOFC-Betriebsbedingungen erarbeitet werden. Konkret wurde der Einfluss thermomechanischer und thermochemischer Beanspruchung auf makroskopi-

sches Versagen und mikrostrukturelle Schädigung in Versuchen zur Scher- und Haftfestigkeit untersucht. Die bruchmechanischen Experimente wurden von in-situ Beobachtung und nachgeschalteten analytischen Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop flankiert, um versagensauslösende mikrostrukturelle Defekte und Grenzflächenreaktionen sowie die Verformungsvorgänge im Werkstoffverbund zu identifizieren und so eine modellhafte Beschreibung der Schadensmechanismen zu erreichen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Brennstoffzellentypen - Übersicht

Brennstoffzellen werden nach ihrer Betriebstemperatur und der Art des Elektrolyts klassifiziert. Man unterscheidet wässrige, alkalische, Polymermembran- und phosphorsaure Elektrolyte sowie Systeme mit Schmelzkarbonat- oder oxidkeramischen Elektrolyten. Je nach Betriebstemperaturbereich teilt man diese in Nieder- (bis 200°C), Mittel- (200 - 600°C) und Hochtemperatursysteme (über 600°C) ein.

Brennstoffzellentyp	Betriebs-temperatur [°C]	Elektrolyt-material	Ladungs-träger	Kraftstoff	Wirkungs-grad [%]
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	60-90	Kalilauge	OH^-	H_2	50-60
Polymermembran-Brennstoffzelle (PEMFC)	50-80	Nafion	H^+	H_2	50-60
Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	160-220	Phosphorsäure	H^+	H_2	55
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)	600-650	Alkali-karbonat-schmelze	CO_3^{2-}	H_2, CO	60-65
Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	800-1000	yttriumdot. Zirkondioxid (8YSZ)	O^{2-}	H_2, CO, CH_4	55-65

Tabelle 2.1: Brennstoffzellentypen [14–16]

2.2 Hochtemperaturbrennstoffzelle - Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

2.2.1 Funktionsweise

Das Grundelement der oxidkeramischen Brennstoffzelle ist die CEA-Struktur (engl.: „Cathode-Elektrolyte-Anode“). Diese wird auch PEN (engl.: „Positive Electrode-Electrolyte-Negative Electrode“) oder MEA (engl.: „Membrane-Electrode-Assembly“) genannt.

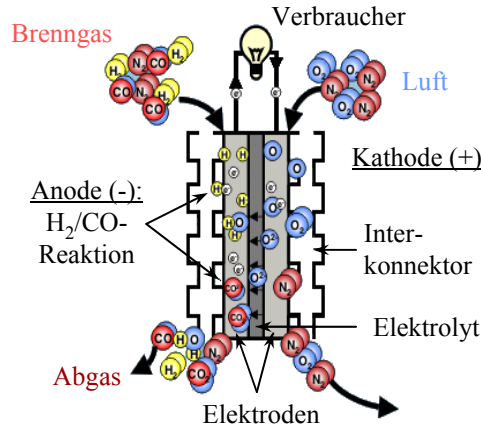
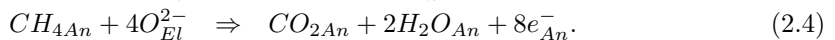
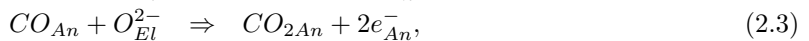
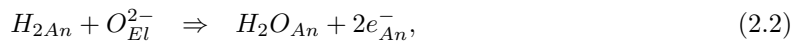
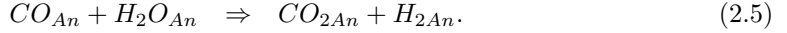


Abbildung 2.1: Prinzip einer Hochtemperaturbrennstoffzelle [14]

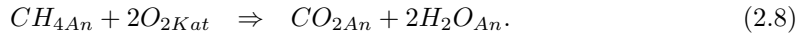
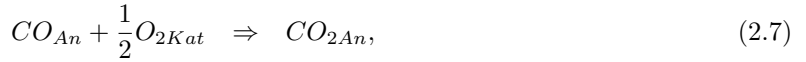
Sie besteht aus einer dreischichtigen Verbundstruktur, die eine poröse (La,Sr)MnO₃-Kathode, einen gasdichten ZrO₂-Elektrolyt und eine poröse ZrO₂/Ni-Cermet-Anode als etablierte Standardwerkstoffe enthält [2, 17]. In der Brennstoffzelle läuft eine durch den Elektrolyt räumlich getrennte Redox-Reaktion zwischen Brenngas und Oxidant ab [18]. An der gasdurchlässigen Kathode wird molekularer Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu O²⁻-Ionen dissoziiert und reduziert. Die Sauerstoffionen wandern aufgrund der herrschenden, chemischen Potentialdifferenz durch den gasdichten Elektrolyt, der aber erst bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC ausreichend sauerstoffionenleitfähig ist. Dort reagieren sie an der katalytisch wirkenden, elektronisch leitfähigen Anode mit Wasserstoff spontan zu H₂O ab (Abb. 2.1) [19]. Die dabei frei werdenden Elektronen werden von der Anode über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geführt und verrichten dabei elektrische Nutzarbeit [19]. Als Abgas entsteht bei vollständiger Brenngasausnutzung und Wasserstoff als Brenngas nur Wasserdampf. Die Teilreaktionen für reinen Wasserstoff, reines Kohlenmonoxid oder Methan als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsgas lauten [16]:



Bei Benzinreformat (= 31 % H₂, 31 % CO, 35 % N₂, 3 % H₂O) als Brenngas ist die sog. „Wassergas-Shift-Reaktion“ mit dem Wasserdampf aus dem Reformat und dem Abgas der bevorzugte Reaktionspfad für Kohlenmonoxid:



Der entstehende Wasserstoff reagiert anschließend nach Gleichung 2.2. zu Wasserdampf ab. Aus den Teilreaktionen an Kathode und Anode ergeben sich die Gesamtreaktionen der Zelle:



Wechselweise wird der Strom also von Elektronen und Ionen getragen. An den Dreiphasengrenzen zwischen dem Elektrolyt, der jeweiligen Elektrode und dem jeweiligen Betriebsgas findet der Wechsel von elektronischer zu ionischer Leitung statt [20]. Im Leerlauf ohne äußeren Verbraucher stellt sich eine Klemmenspannung, auch „reversible Zellspannung“ genannt, von ca. 1,1 V ein [7]. An Kathode und Anode herrschen stark unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen [21]. Dieser Konzentrationsgradient ist die treibende Kraft für den Sauerstoffionen-Diffusionsstrom von der Kathode über den Elektrolyt in Richtung Anode. Da der Elektrolyt aber nicht elektronenleitend ist, können keine Elektronen zum Ladungsausgleich fließen. Es baut sich ein elektrisches Feld auf, das im Leerlauf den Diffusionsstrom durch einen gleichgroßen entgegengesetzten Feldstrom kompensiert. Die Höhe der Zellspannung ist abhängig vom Verhältnis der Sauerstoffionenkonzentrationen an den beiden Elektroden, von der Temperatur und den Reaktionspartnern [7, 18].

2.2.2 Stackdesign

Da sämtliche Komponenten der SOFC Feststoffe sind, ist es möglich serielle Schaltungen in verschiedenen Formen zu realisieren. Dabei variieren die Anzahl der Einzelzellen und damit die Spannung und die aktive Zellfläche je nach Aufbau und Design des Stacks [19]. Die Einzelzelle, das Kernstück des Stacks, liefert im Temperaturbereich von 700 - 1000°C Arbeitsspannungen von 0,6 - 0,9 V [7]. Für technische Verwendungen sind diese Werte zu niedrig. Erst die serielle Verschaltung vieler Einzelzellen zu einem Stack erbringt technisch nutzbare Spannungen. Das Stackdesign muss

1. die elektrische Kontaktierung der Einzelzellen über die sogenannten „Bipolarplatten oder Interkonnektoren“,
2. die Trennung von Brenngas- und Oxidationsgasraum voneinander und von der Umgebung,
3. sowie die gleichmäßige Wärmeverteilung und thermische Isolation des Stacks gewährleisten.

Aufgrund der extremen Betriebsbedingungen (hohe Temperatur, extrem reduzierende/oxidierende Umgebung) sind durch das Stackdesign noch viele Aufgaben zu bewältigen, wie z. B. die gasdichte Abdichtung der Einzelzellen, Verhinderung von Diffusion zwischen den Stackkomponenten oder Vermeidung von Oxidation der Bipolarplatten [21]. Um hohe Leistungsdichten zu erreichen, wird für die Anwendung im Fahrzeug das planare Stackdesign favorisiert, das im Folgenden erläutert werden soll.

Das planare Design

Hier werden ebene Einzelzellen verwendet, die mittels „bipolarer Platten“ elektrisch kontaktiert sind. In die Platten sind beidseitig Gaskanäle eingearbeitet. Die elektrische Kontaktierung der Anode und Kathode erfolgt über die Stege zwischen den Kanälen. Die Betriebsgase werden im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom zugeführt. Der Spannungsverlust ist weitgehend unabhängig von der Zellefläche, weil der Strom senkrecht zur Zellebene geführt wird. Dadurch

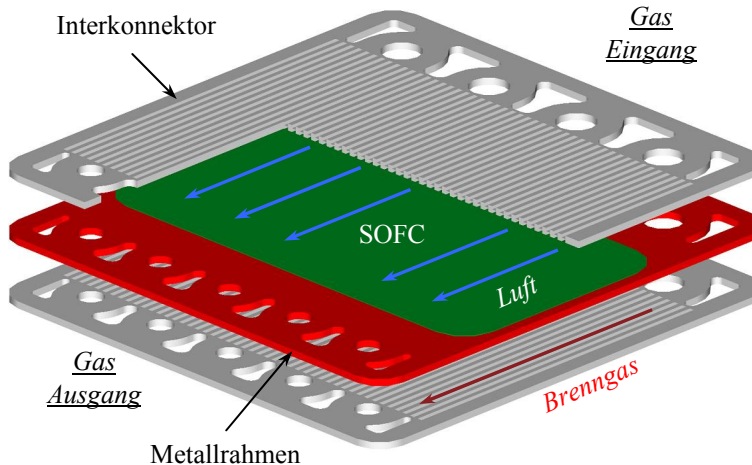


Abbildung 2.2: Planares Stackdesign im Gleichstromprinzip

weist dieses Design vergleichsweise geringe Innenwiderstände auf [7]. Alle Komponenten der Zelle können mit kostengünstigen Folienguss- und Siebdruckverfahren mit anschließendem Sinterprozess gefertigt werden [7]. Interkonnektoren und Zellen können getrennt hergestellt und später zusammengefügt werden. Dabei müssen die Bipolarplatte und die Zelle hinsichtlich ihrer thermischen Ausdehnung gut aneinander angepasst sein, damit beim An- und Abfahren des Stacks möglichst geringe mechanische Spannungen entstehen, die die Zellen oder Dichtungen schädigen könnten.

Die größte Herausforderung ist die gasdichte, elektrisch isolierende Fügung der Zellen in die Metallrahmen sowie die der einzelnen Rahmen und Interkonnektoren zueinander (siehe Abb. 2.2 und Kap. 2.5) [17]. In jüngerer Vergangenheit gewinnen - auch aufgrund gesteigerter Anforderungen in Bezug auf die angestrebte Schnellstartfähigkeit [8] - metallische Lote an Bedeutung.

2.3 Basiskomponenten planarer SOFC-Stacks

Die Werkstoffauswahl für die Grundkomponenten planarer SOFC-Stacks (Abb. 2.3) hat entscheidende Auswirkungen für die Einsetzbarkeit metallischer Lotsysteme und deren Lötprozesse. Diese Abhängigkeiten werden in Kapitel 2.4 besonders berücksichtigt.

2.3.1 Elektrolyt

Dem Elektrolyt der Zelle kommt eine Reihe von Aufgaben zu. Er muss gasdicht und beständig in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären sein [22]. Zudem muss er zu den Elektroden- und Fügmaterialien chemisch kompatibel sein und eine möglichst hohe ionische

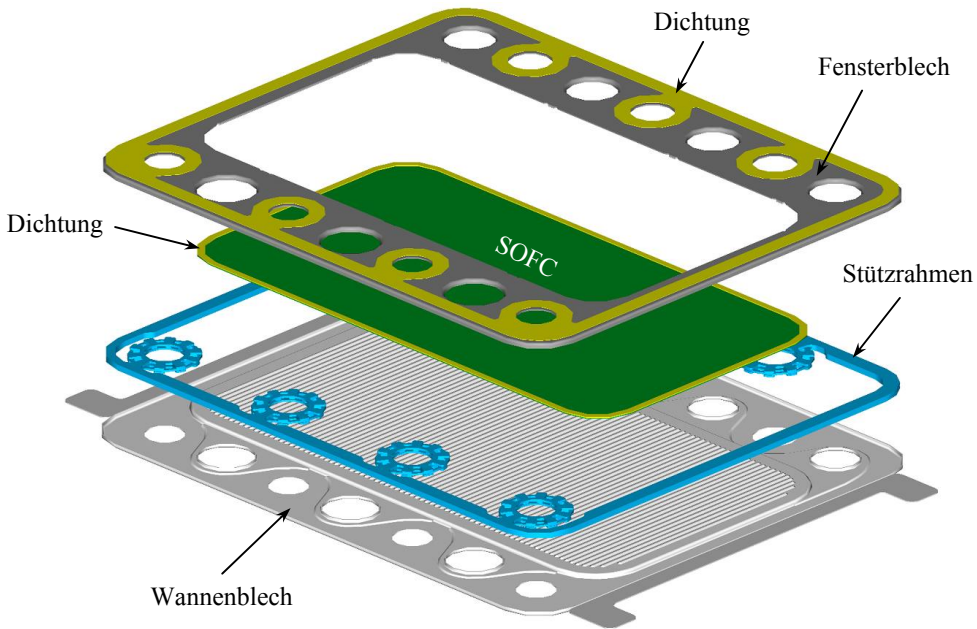


Abbildung 2.3: Explosionszeichnung einer Leichtbau-SOFC-Kassette

Leitfähigkeit besitzen ($\sigma_i > 10 \frac{S}{m}$ [16, 23]). Wenn bei definierter zu erreichender Leistungsdichte die Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials bekannt ist, kann für die gewünschte Betriebstemperatur eine maximale Elektrolytdicke abgeleitet werden. Für ein automobiles SOFC-Brennstoffzellensystem wird eine Betriebstemperatur von maximal 800°C angestrebt, insbesondere wenn ferritische Stahlinterkonnektoren und metallische Lote verwendet werden sollen. Der Einsatz von 8YSZ als Elektrolytwerkstoff und die hohen angestrebten Leistungsdichten ($> 750 \frac{mW}{cm^2}$) bedingen eine Elektrolytdicke von nur 8 - 10 Mikrometern. Diese dünne Schicht muss eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit aufweisen ($\sigma_{el} \ll \sigma_i$), um die Verluste durch innere Kurzschlüsse klein zu halten.

2.3.2 Elektroden

Kathode

Die Lufterlektrode der SOFC ist für die Dissoziation und Reduktion des Sauerstoffs zuständig [20]. Darum muss das Material hohe katalytische Aktivität aufweisen. Außerdem sollte das Kathodenmaterial eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen ($\sigma_{el} > 1 \frac{S}{m}$; [24]), um dem Transport von Elektronen zur Dreiphasengrenze Kathode/Elektrolyt/Gasraum möglichst wenig Widerstand entgegen zu setzen [25]. Zudem muss die chemische Stabilität des Materials gewährleistet sein und es darf keine unerwünschten Reaktionen mit benachbarten Zellkomponenten geben [26]. Als Standardvarianten kommen keramische Werkstoffe mit perowskitischer Kristallstruktur zum Einsatz [27]. Darunter hat sich insbesondere strontiumdotiertes Lanthanmanganit ($(La, Sr)MnO_3$ (LSM) als Kathodenmaterial bewährt [28].

Anode

Die Anode besteht aus einem „Cermet“ (engl.: „Ceramic-Metal“), einem keramisch-metallischen Verbundmaterial. Dieses besteht zum einen aus einer ionenleitenden und zum an-

deren aus einer elektronenleitenden Phase. Als elektronenleitende Phase eignet sich vor allem Nickel. Außerdem ist die Polarisation an Nickel-Anoden im Vergleich zu anderen Metallen gering [29, 30], da die Dissoziation der Brenngase an der katalytisch wirkenden Nickel-Oberfläche sehr stark ist. Mit Nickelgehalten oberhalb von 30 Vol.-% lassen sich Leitfähigkeiten von ca. $3 \cdot 10^4 \frac{S}{m}$ verwirklichen [29]. Im Rahmen dieser Arbeit werden „Anodensubstrat-getragene“ SOFCs verwendet. Das „Anodensubstrat“ aus einem Gemisch von Anoden- und Elektrolytmaterial trägt und stabilisiert die eigentliche elektrochemisch aktive CEA-Struktur mechanisch und ist deswegen relativ dick ausgeführt (0,5 - 2 mm). Durch die Mischung der Werkstoffe kommt es beim Sintern zur Ausbildung eines „keramischen Skeletts“, das die hohe thermische Ausdehnung des Nickels dem des Elektrolyts annähert und zudem die Dreiphasengrenze Anode/Elektrolyt/Gasraum vergrößert. Der Elektrolyt wird dadurch quasi in die Anode hinein ausgedehnt. Die Herstellung der Anoden und Anodensubstrate erfolgt üblicherweise ausgehend von NiO, da es sich an Luft sintern lässt [31].

2.3.3 Metallische Interkonnektoren

Um die Systemkosten von SOFCs weiter zu senken, sind umfassende Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen im Materialsektor im Gange. Dabei konzentriert man sich vor allem auf den Ersatz von teuren keramischen Werkstoffen durch kostengünstigere und leichter zu bearbeitende metallische Materialien für den Stackaufbau [2], speziell für das sog. „Manifold“ (engl. „Gehäuse“ = Gesamtheit aus „Fensterblech“, „Wannenblech“ und „Stützrahmen“, siehe Abb. 2.3). Aus ferritischem Stahl hergestellte Bipolarplatten haben großes Potential zur Kostensenkung.

Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Stackkonzept wird die Zelle mit Metallot in das „Fensterblech“ eingelötet. Das Fensterblech wird anschließend mit dem „Wannenblech“ (Abb. 2.3) per Laser zur sog. „Kassette“ verschweißt. Ein Stack entsteht durch stapeln mehrerer (bis zu 30) Kassetten. Die Blechteile bestehen aus einer speziell für den SOFC-Einsatz am Institut für Energieforschung (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich entwickelten Stahllegierung, die unter dem Handelsnamen CroFer22APU (Werkstoffnummer: 1.4760) von der Firma Thyssen-Krupp VDM vertrieben wird. Dabei handelt es sich um einen ferritischen Edelstahl mit 22 % Chromanteil. Der Legierung sind geringe Mengen an Reaktivelementen (Mn, La) beigemischt, um unter Betriebsbedingungen elektrisch leitfähige Cr-Oxide zu bilden und gleichzeitig die Chromverdampfung aus dem Interkonnektor zu verringern [32].

Die Gaskanäle werden mittels Tiefziehen in die 0,3 - 0,5 mm starken Bleche eingeprägt. Die Abdichtung der Kassetten zueinander erfolgt derzeit mit Glaslot, soll aber in Zukunft ebenfalls mittels Metallot erfolgen, um die Schnellstartfähigkeit zu erhöhen.

2.4 Rahmenbedingungen für die SOFC-Fügetechnik

SOFC-taugliche Fügeverbindungen müssen bestimmten Kriterien hinsichtlich Abdichtung und Belastung genügen. Das Anforderungsprofil für serientaugliche Fügungen kann in drei Unterkategorien aufgeteilt werden, die miteinander in enger Wechselwirkung stehen: physikalische und thermochemische sowie die Herstellung betreffende Eigenschaften.

2.4.1 Physikalische Eigenschaften

Bei herkömmlichen Anwendungen werden gesinterte Hochtemperaturbrennstoffzellen in metallische Rahmen eingefügt. Die Werkstoffe für Zelle und Manifold weisen trotz gezielter Auswahl Differenzen in ihrer thermischen Ausdehnung auf. Die Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SOFC und CroFer22APU liegt im Bereich von Raumtemperatur

bis 800°C bei ca. $1 - 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$ [21, 33]. Nach Verbindung von Zelle und Rahmen bei hoher Prozesstemperatur kommt es folglich beim Abkühlen zu thermisch induzierten Spannungen.

Um das Eigenspannungsprofil der Verbindung nicht zusätzlich negativ zu beeinflussen, sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient des Fügемaterials gut an die der Fügepartner angepasst sein. Ist dies nicht möglich, muss das Fügесystem entweder ausreichend hohe Festigkeit besitzen, um die Eigenspannungen ertragen zu können oder eine oder mehrere Komponenten der Fügung müssen ausreichend hohe Duktilität besitzen, um die Spannungen (beispielsweise durch Kriechprozesse) abbauen zu können.

Dabei muss die Fügung elektrisch nichtleitend sein, um die elektrische Potentialtrennung der Einzelebenen im Stack zu gewährleisten.

2.4.2 Thermochemische Eigenschaften

Wichtigste Aufgabe der Fügungen im Stack ist, neben der Trennung von Anodenraum (= Brenngasraum) und Kathodenraum (= Luftraum), die Verbindung der Stack-Komponenten. Die Fügungen müssen dicht gegen die Betriebsstoffe Luft, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid bei 800°C Dauerbetriebstemperatur sein. Ausreichende chemische Stabilität in den stark unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{O_2} = 21 \text{ kPa} - 10^{-13} \text{ Pa}$ [21]) der voneinander zu trennenden Gasräume ist eine weitere wichtige Voraussetzung. Undichtigkeiten führen zu Gasleckagen zwischen den Gasräumen oder den Gasräumen und der Umgebung. Schon kleine Leckagen wirken sich negativ auf die Stackleistung aus [34], da die Betriebsgase ungenutzt abreagieren. Im schlimmsten Fall kann dies aber auch zum Totalversagen des Stacks führen.

In jedem Falle stellen Gasleckagen in die Fahrzeugumgebung ein ernstzunehmendes Sicherheitsproblem und somit auch ein Zulassungsproblem dar, das unter allen Umständen vermieden werden muss.

Als eine weitere Grundvoraussetzung ist die chemische Verträglichkeit des Fügемaterials mit den Fügepartnern zu nennen.

2.4.3 Fertigungstechnische Rahmenbedingungen

Die Fügetechnik soll großserientauglich und kostengünstig sein. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Wiederholeinheiten (Einzelebenen) des Stacks einzeln gefertigt, auf Qualität geprüft und anschließend bei Raumtemperatur Ebene für Ebene zu einem Stack zusammengefügt werden können. So kann nach jeder Ebene die Dichtigkeit geprüft und gegebenenfalls nachgebessert werden.

Außerdem darf es aufgrund der eingesetzten Fertigungsprozesse nicht zu Veränderungen der Stackkomponenten kommen, die dessen Leistungsfähigkeit oder Lebensdauer gefährden könnten. Herkömmliche Elektrodenmaterialien (LSM, NiO) schränken beispielsweise wegen ihrer begrenzten thermodynamischen Stabilität in Atmosphären mit vermindertem Sauerstoffpartialdruck die Auswahl an metallischen Loten empfindlich ein (siehe Kap. 2.5.3). Es muss dafür Sorge getragen werden, dass der Sauerstoffpartialdruck in der Lötatmosphäre ausreichend hoch ist, um eine Veränderung der Elektrodenwerkstoffe zu vermeiden.

Die Auswahl der Zellmaterialien bestimmt also in hohem Umfang die Freiheitsgrade in den nachfolgenden Fertigungsschritten und -techniken.

2.4.4 Automobilspezifische Anforderungen

SOFC-Systeme für den automobilen Einsatz unterliegen - verglichen mit Systemen für den Stationärbetrieb - stärker schwankenden Betriebsbedingungen. Die größte Anforderung stellt

hier sicherlich die notwendige Schnellstartfähigkeit dar, da für SOFC-basierte Brennstoffzellensysteme Startzeiten deutlich unter 15 Minuten angestrebt werden (siehe Kap. 1.2).

Derartig kurze Startzeiten bedingen hohe Aufheizraten von mehr als 50 K/Minute. Für komplexe Keramik/Metall-Verbundstrukturen wie den SOFC-Stack dürfen steile Temperaturrampen als durchaus kritisch gelten, weil die dadurch verursachten hohen Temperaturgradienten über den Stack hinweg die Problematik der thermomechanisch induzierten Spannungen zusätzlich verschärfen. Zudem verursachen automobiler Fahrzyklen dynamische elektrische Lastprofile, die die Temperaturgleichverteilung im Stack negativ beeinflussen und so das mechanische Lastprofil verändern und die Integrität der Fügungen gefährden können.

2.4.5 Zusammenfassendes Anforderungsprofil

Zusammenfassend stellen sich die Anforderungen, die Metall/Keramik-Fügeverbindungen für automobil einsetzbare SOFC-Stacks erfüllen müssen, folgendermaßen dar:

1. Gasdichtigkeit gegenüber den Betriebsmedien,
2. mechanische Stabilität im gesamten Betriebstemperaturbereich (-50°C bis 850°C),
3. hoher elektrischer Widerstand,
4. Korrosionsbeständigkeit in extrem reduzierenden (Anode) und oxidierenden (Kathode) Atmosphären,
5. chemische Kompatibilität zu den Fügepartnern,
6. Thermoschockbeständigkeit sowie
7. großserientaugliche Fertigungstechnik und geringe Kosten.

Der Fahrzeugeinsatz stellt aber nicht in allen Punkten höhere Anforderungen. Der Lebenszyklus eines Automobils ist heute auf ca. 15 Jahre bemessen. Dementsprechend ist auch die Lebensdauer des Brennstoffzellensystems mit 10000 Stunden vergleichsweise niedrig angesetzt [8].

2.5 Stand der SOFC-Fügetechnik

Der Herausforderung, die der Einsatz in der Hochtemperaturbrennstoffzelle darstellt, wird mit unterschiedlichen fügetechnischen Ansätzen begegnet.

2.5.1 Glaslot

Die weiteste Verbreitung haben Glaskeramiken, sogenannte „Glaslote“, erreicht. Hierbei handelt es sich typischerweise um $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glassysteme, die durch gezielte Kristallisation ihre Festigkeit erhöhen [35]. Durch die kristallinen Phasen und deren Volumenanteil kann auch die thermische Ausdehnung gezielt eingestellt werden. Für die Dichtigkeit [36, 37] sowie für die Entwicklung der mechanischen Festigkeit [9] der Fügung spielt die Kontrolle der Kristallisationskinetik eine entscheidende Rolle.

Allerdings weist diese Werkstoffklasse eine nur geringe Schadenstoleranz auf [38]. Durch die Kristallisation bilden sich bereits bei Betriebstemperatur starre Materialbrücken, die aufgrund der Sprödbuchanfälligkeit bei schnellen Temperaturwechseln kritisch sein können [12]. Auch Korrosionseffekte an den Grenzflächen zwischen Metall und Fügmaterial können die

mechanische Dauerhaltbarkeit der Fügungen negativ beeinflussen [39]. So wurde beispielsweise beobachtet, dass die an der Grenzfläche zwischen Metall und Glaslot entstehenden Oxidschichten nach längerer Betriebsdauer besser am Fügmaterial haften als am metallischen Grundkörper [9]. Die Haftung der Oxidschichten wird dann zum bestimmenden Faktor für das mechanische Verhalten.

2.5.2 Kompressible Dichtungen

Einen weiteren Ansatz stellen Glimmer-basierte Dichtungssysteme dar [40]. Bei Glimmer handelt es sich um Schichtsilikate, die der allgemeinen chemischen Formel $A_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (A steht für 2-wertige Kationen wie Mg^{2+} und Fe^{2+}) folgen, wie etwa Muskovit und Phlogopit. Vermiculit, ein anderes Schichtmaterial, ist kommerziell erhältlich [41] und hat seine grundsätzliche Eignung für den SOFC-Einsatz bewiesen [42]. Bei herkömmlichen Glimmerdichtungen muss Druck auf die plättchenförmigen Partikel ausgeübt werden, um eine gasdichte Fügung zu erreichen (siehe Abb. 2.4).

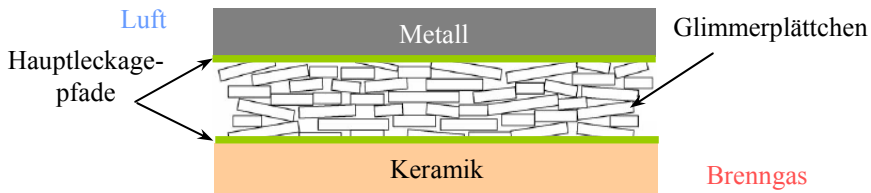


Abbildung 2.4: Glimmerdichtung

Die Grenzflächen zwischen Glimmer und den Fügepartnern bilden bei derartigen Dichtungen typischerweise die Hauptleckagepfade. Darum wurden von Glimmersystemen ausgehend Hybrid-Dichtungen entwickelt, bei denen zusätzlich mit nachgiebigen Metalllagen (z. B. Silber [43, 44]) an den Grenzflächen oder auch mit Infiltration der Glimmerpartikel (mit Glaslot) gearbeitet wird, um die Dichtigkeit zu erhöhen [45].

Um die plättchenförmigen Glimmerpartikel ausreichend zu verdichten, müssen permanente Presskräfte gewährleistet sein. Dies widerspricht dem für den Automobileinsatz notwendigen Leichtbau nicht grundsätzlich, stellt aber eine zusätzliche Erschwernis dar.

2.5.3 Kommerziell erhältliche Aktiv-Lote

Bei den meisten kommerziell erhältlichen Lotsystemen zur Verbindung keramischer und metallischer Bauteile handelt es sich um sogenannte „Vakuum-Aktiv-Lote“. Hier kommen typischerweise Titan oder Zirkon als Reaktivelemente zum Einsatz. Diese Metalle besitzen bei hoher Temperatur ein hohes Reduktionspotential, so dass sie bei ausreichend niedrigem Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre ($p_{O_2} = 10^{-4}$ bis 10^{-6} mbar [46]) in der Lage sind, oxidkeramischen Werkstoffen an der Oberfläche Sauerstoff zu entziehen [47]. Die entsprechend aktivierte Oberfläche ist dann besser vom Lotbasismaterial (typischerweise Edelmetalle oder Nickel) benetzbar.

Herkömmliche Kathodenmaterialien (Perowskite, siehe Kap. 2.3.2) schränken in diesem Punkt wegen ihrer begrenzten thermodynamischen Stabilität in Atmosphären mit vermindertem Sauerstoffpartialdruck die Einsetzbarkeit von kommerziellen Vakuumloten ein. Obwohl in der Literatur [48] keine Schädigung dokumentiert ist, zeigen Aktivitäten des Forschungszentrums Jülich, dass die thermische Behandlung von LSM unter realen Lötbedingungen zu

einer irreversiblen Schädigung der Perowskit-Struktur und so zu einer Verminderung der elektronischen Leitfähigkeit sowie der katalytischen Aktivität führt.

Die Anode der Zelle liegt vor dem Löten normalerweise in oxidiert Form vor. Ein zu niedriger Sauerstoffpartialdruck während des Lötens kann zur Reduktion der Anode führen. Die Reduktion ist mit einer Krümmungsänderung der Zelle verbunden, was ein zuverlässiges, gasdichtes Fügen erschwert. Untersuchungen des Forschungszentrums Jülich zeigen, dass der bei der Reduktion des Nickeloxids freiwerdende Sauerstoff die Ofenatmosphäre „kontaminiert“. Reagieren die dem Lot zugesetzten Aktivelemente mit dem Sauerstoff in der Atmosphäre - und nicht oder nur unzureichend mit dem aus den keramischen Fügepartnern - so ist die Qualität der resultierenden Fügung gefährdet.

Aktiv-Lote scheinen also nur einsetzbar zu sein, wenn entweder unempfindlichere Kathodenmaterialien zur Verfügung stehen oder das Aufbringen und Einsintern der Kathode nach [49] sowie die Reduktion der Anode vor dem Fügeprozess stattfinden kann.

2.5.4 Reactive-Air-Brazing - RAB

Das sogenannte „Direct-Copper-Bonding, DCB“ ist seit Mitte der 70er Jahre bekannt und hat sich seitdem in der Elektronikbranche zu einer Standardmethode für die Verbindung von keramischen Bauteilen mit Kupfer entwickelt. Dabei handelt es sich um eine Fügetechnik, die sich das Cu-Cu₂O-Eutektikum und dessen Reaktionen mit keramischen Oberflächen (Al₂O₃, SiO₂, BeO, BN, ZnO), anderen Metallen oder Kupfer selbst zu Nutze macht [50]. Beispielsweise entsteht zwischen Kupfer und Aluminiumoxid bei 1068°C eine etwa 5 nm dicke CuAlO₂-Reaktionsschicht, die für die mechanisch stabile Anbindung sorgt. Da Kupfer leicht oxidiert, ist auch bei diesem Prozess ein niedriger Sauerstoffpartialdruck essentiell für das Gelingen der Fügung.

Im Jahr 2000 wurde von Schüler et al. [51] das vom DCB-Verfahren abgeleitete „Direct-Silver-Bonding, DSB“ an Luft zur Verbindung von Al₂O₃, ZrO₂, MgO und AlN mit Metallen vorgestellt. Das DCB-Verfahren wurde mit der Einführung von Silber in das Lotsystem um eine inerte Metallmatrix erweitert. Hauptvorteile des resultierenden Systems Ag-CuO sind die duktile und deswegen gegenüber Thermoschocks beständigere Silbermatrix sowie die Prozessierung an Luft bei abgesenkter Fügtemperatur (945°C). Die Mehrkosten des Lotes können so über verringerte Anlageninvestitions- und Prozesskosten abgefangen werden [51].

Seit dem Jahr 2003 wird das DSB-Verfahren als „Reactive-Air-Brazing“ (kurz: RAB) für den Einsatz in elektrochemischen Hochtemperaturapplikationen wie Gaskonzentratoren und Festoxidbrennstoffzellen [52] verstärkt diskutiert. Im Brennstoffzellensektor wird das System Ag-CuO favorisiert. Weitere Legierungssysteme sind Ag-V₂O₅ [53] sowie Ag-PbO [54]. Für mehrstufige Lötprozesse mit unterschiedlichen Fügtemperaturen könnten ternäre Systeme wie Ag-CuO-Pd interessant sein, da durch Pd-Zugabe die Lage des Eutektikums um bis zu 20°C (5 mol-% Pd) zu höheren Temperaturen verschoben werden kann [55].

2.6 Thermochemische Eigenschaften silberbasierter Fügesysteme

2.6.1 Das System Ag-O₂

Phasendiagramm

Das in Abb. 2.5 dargestellte Phasendiagramm [56] bildet die Grundlage silberbasierter, an Luft prozessierter Fügesysteme. Silber ist in oxidierenden sowie reduzierenden Atmosphären korrosionsstabil und wurde deswegen als Lotbasis ausgewählt. Trotzdem darf die Wechselwir-

kung zwischen Silberschmelze und umgebender Atmosphäre beim Löten nicht vernachlässigt werden.

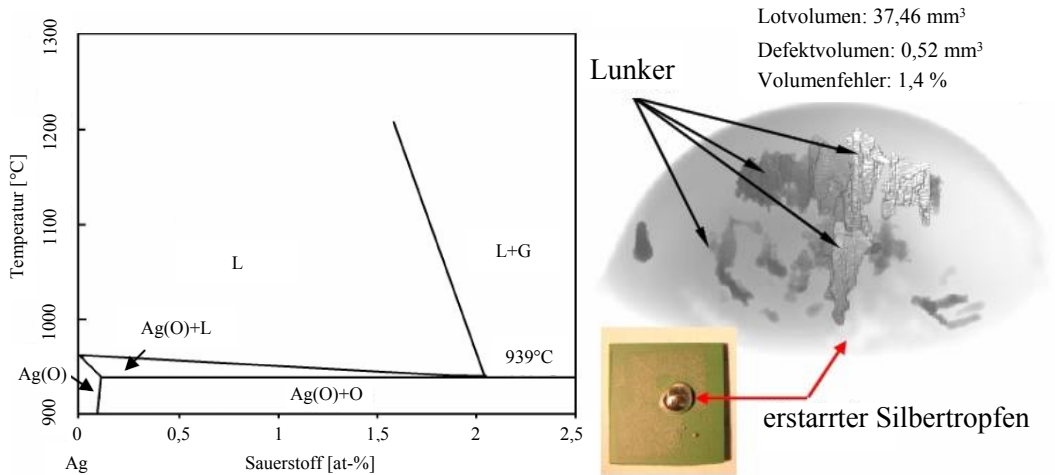


Abbildung 2.5: Phasendiagramm $Ag - O$ (nach [57]) und durch Sauerstoffaufnahme entstandene Poren im Röntgenbild eines erstarrten Ag-Tröpfchens [58]

In Nachschlage- und Tabellenwerken wird der Silberschmelzpunkt meist mit 961°C angegeben [59]. Dies ist der Schmelzpunkt in Schutzatmosphäre, also bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck. In Normalatmosphäre sinkt die Schmelztemperatur auf etwa 950°C ab, in reinem Sauerstoff bis 939°C [57]. Die deutliche Schmelzpunktniedrigung ist durch das Aufgliedern von Silber mit Sauerstoff bedingt.

Da die Sauerstofflöslichkeit in flüssigem und festem Silber bei Normalatmosphäre mit 1 at.-%, respektive 0,05 at.-% [56, 60], stark unterschiedlich ist, wird der überschüssige Sauerstoff beim Erstarren aus der Schmelze abgegeben und führt so zur Bildung von Blasen im resultierenden Festkörper [61].

Silberbasierte, auf einem Schmelzprozess bei Normalatmosphäre beruhende, Fügungen werden also mit hoher Wahrscheinlichkeit mehr oder minder stark ausgeprägte Porosität (siehe Abb. 2.5) aufweisen [58], solange nicht geeignete Gegenmaßnahmen ergriffen werden. In Frage käme hier der Zusatz von Desoxidationsmitteln (Cu, Al, Ca, C, Ge, Zn, Sn oder Ga) oder etwa die Prozessierung unter verringertem Sauerstoffpartialdruck [62]. Allerdings ist in der Literatur eine signifikante Abhängigkeit des Benetzungswinkels von Silberschmelzen auf keramischen Oberflächen vom Sauerstoffpartialdruck dokumentiert [63]. Als Zielwert für eine wirksame Verminderung der Sauerstoffaufnahme in die Schmelze bei noch akzeptablem Benetzungswinkel ($< 90^{\circ}$ [63]) dürften Sauerstoffpartialdrücke kleiner als 100 mbar gelten, da Silber in so angepassten Atmosphären keine messbare Massenzunahme im Schmelztemperaturbereich mehr aufweist [64]. Für die Werkstoffe im SOFC-Stack ist dieser Wert unbedenklich.

Reaktionen mit den Fügepartnern

Die Fügung steht in direktem Kontakt mit dem ferritischen Stahl (22 Gew.-% Chrom, Rest: Eisen, $< 0,5$ Gew.-% Mn) des Fensterblechs und mit der Elektrolytschicht der SOFC (siehe Abb. 2.6). Schon beim Löten kann der Stahl von der Silberschmelze „angelöst“ werden. Auch kann es im System Ag-Cr zu Mischkristallbildung kommen [65]. Die Löslichkeit von festem

Chrom in flüssigem Silber kann nach

$$\log(at. - \% Cr) = 4,27 - \frac{6250}{T}; \quad (T \text{ in } K) \quad [66] \quad (2.9)$$

berechnet werden. Bei 1000°C Löttemperatur gehen also etwa 0,13 at.-% Cr in der Silberschmelze in Lösung.

Die Löslichkeit von Eisen in Silber beträgt bei 1000°C Fügetemperatur nach Tammann [67] etwa 2 ppm (Gew.). Nach Swartzendruber [68] besteht über die Löslichkeiten in diesem System allerdings große Unsicherheit. Gleiches gilt für die Bildung von metastabilen und intermetallischen Phasen. Eigene Untersuchungen an im realen Stackbetrieb gealterten Fügungen förderten vereinzelte Ausscheidungen von metallischem Eisen sowie geringe Gehalte an in der Lotmatrix gelöstem Eisen zu Tage. Dies bevorzugt in der Nähe der Brenngasseite, also unter reduzierenden Bedingungen. Die Vermutung liegt nahe, dass beim Löten entstandene Fe-Mischoxide durch eindiffundierenden Wasserstoff reduziert werden. Das so freigesetzte Eisen würde dann mit der Silbermatrix des Lotes Mischkristalle bilden.

Im System Silber/Mangan besteht ebenso große Unsicherheit. Nach Karakaya [69] sind sich die meisten Autoren aber hinsichtlich der Löslichkeit von Mangan in festem Silber einig. Das Vorhandensein fast durchgängiger Chrommanganoxidschichten an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche (Kap. 4.1.4) der Fügungen nach 5000 h Stackbetrieb lässt zusätzlich signifikante Aktivitäten der Spezies (Mn, Ag) in Mischkristallen vermuten. Dies kann anhand der Darstellung der Aktivitäten im Anhang B, in dem zudem alle betreffenden Phasendiagramme enthalten sind, verifiziert werden.

Chemische Beständigkeit unter SOFC-Bedingungen

Im Betrieb steht die Fügung mit den Betriebsstoffen in den Gasräumen (siehe Abb. 2.6) in direktem Kontakt. Die Löslichkeiten und Diffusivitäten von Wasserstoff und Sauerstoff in Silber, bei 800°C Betriebstemperatur der SOFC, sind in der Literatur dokumentiert.

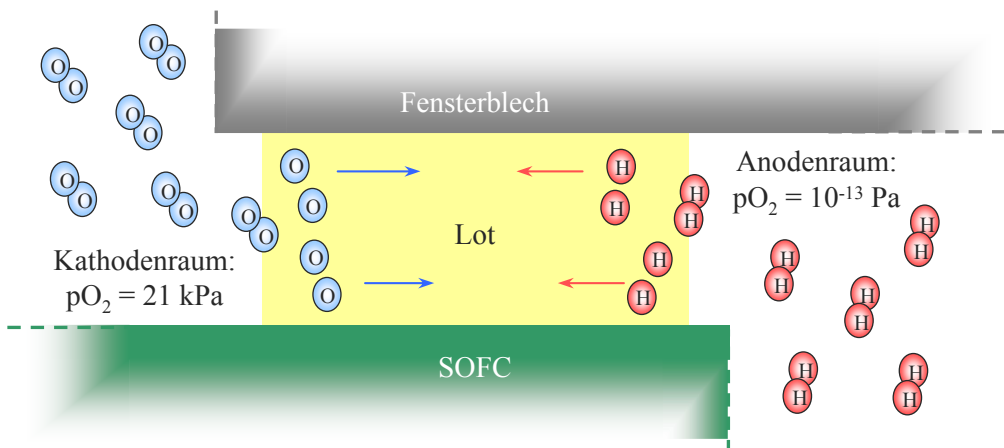


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau einer SOFC-Fügung

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wird beim Löten an Luft Sauerstoff in die Silberschmelze aufgenommen, der größte Teil aber beim Erstarren wieder abgegeben. Entsprechend der Sauerstofflöslichkeit verbleiben bei 800°C etwa 0,025 at.-% O₂ [56] im Festkörper. Die Löslichkeit von Wasserstoff ist mit 0,0003 at.-% [70] wesentlich geringer.

Die Diffusivität ist ein Maß für die Mobilität der gelösten Spezies in der Lotmatrix und beträgt bei 800°C für Sauerstoff in Silber $\approx 2 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$ [71–73] und für Wasserstoff $\approx 3 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{s}$ [74]. Das bedeutet, dass beide Spezies eine nur wenige Millimeter breite Fügung (3 - 6 mm) in weniger als einer Stunde durchdringen könnten [75]. Bei dieser Betrachtung sind allerdings limitierende Faktoren wie die Geschwindigkeit der Adsorption an den Oberflächen der Lotmatrix zum jeweiligen Gasraum oder auch die Anwesenheit von Verunreinigungen im Silber, die die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen können [74], nicht berücksichtigt. Wasserstoff und Sauerstoff werden also - wenn auch in relativ geringen Mengen - in die Matrix einer Silberfügung aufgenommen und weitertransportiert. Daraus können sich Konsequenzen für die Leistungsfähigkeit und chemische Beständigkeit der Fügeverbindung ergeben. So ist in [76] die durch Sauerstoffaufnahme in den Festkörper bedingte Porenbildung nahe an, aber noch unter der Schmelztemperatur am Beispiel einer Silber-Zinn-Legierung dokumentiert. In der Silbermatrix gelöster Sauerstoff müsste nach thermodynamischen Modellrechnungen in Anwesenheit von Wasserstoff zu Wasserdampf abreagieren, was die Porenbildung verstärken würde. Der Mechanismus der Porenbildung in Silber wurde von Singh et al. [75] mit einem auf 800°C erhitzten Silber Röhrchen untersucht. Dabei war die Außenseite des Röhrchens oxidierenden, die Innenseite reduzierenden Bedingungen ausgesetzt.

Des Weiteren ist der Dampfdruck von Silber zu bedenken. Obwohl ein Abdampfen von Silber erst ab Temperaturen jenseits von 1200°C relevant erscheint [76, 77], dokumentieren Meulenberget al. [78] nicht vernachlässigbare Verdampfungsraten abhängig von der Temperatur, der umgebenden Atmosphäre und dem eingestellten Gasfluss. Der für eine Lebensdauer von etwa 10000 Stunden errechenbare maximale Massenverlust von $1,29 \frac{\mu g}{hcm^2}$ dürfte allerdings als unkritisch gelten. Zudem kann der Massenverlust durch Verkleinerung der dem Gasstrom ausgesetzten Silberoberfläche minimiert werden.

Allen erläuterten Untersuchungen liegen relativ hohe Oberflächen- zu Volumenverhältnisse von $\frac{O}{V} > 10$ zu Grunde. Die fügetechnische Anwendung zeichnet sich demgegenüber durch ein Oberflächen- zu Volumenverhältnis von etwa 0,25 aus. Außerdem kann die Wechselwirkung mit den Fügepartnern über die Betriebsdauer hinweg zu passivierenden Oxidschichten an den Oberflächen der Fügung zu den Gasräumen führen, die das Eindringen von Gasspezies und das Abdampfen von Silber zusätzlich bremsen.

Auch die Interaktion mit den Fügepartnern, in erster Linie mit dem Stahl des Fensterblechs, kann im Stackbetrieb zu Veränderungen des Fügematerials führen. Die Löslichkeit von festem Chrom in festem Silber lässt sich nach

$$\log(at. - \% Cr) = 5,24 - \frac{8390}{T}; \quad (T \text{ in } K) \quad [79] \quad (2.10)$$

für 1073 K (800°C, Betriebstemperatur der SOFC) zu 0,002 at.-% berechnen. Es kann also auch im Betrieb noch zur Eindiffusion von Chrom aus dem Fensterblech in die Fügung kommen. Chrom, ebenso Mangan, würde sich in der Silbermatrix verteilen und an den Oberflächen der Fügung zu den Gasräumen, sowie der Grenze zur Elektrolytschicht (O^{2-} -Ionen!) aufoxidieren (siehe auch Kap. 4.1.4).

2.6.2 Das System Ag-CuO

Phasendiagramm

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von CuO die Benetzungsfähigkeit von Silberschmelzen auf unterschiedlichen Werkstoffen signifikant verbessern kann [54, 80, 81]. Das Legierungssystem Ag-CuO (Anhang B) weist eine erste silberreiche Schmelze

bei $941 \pm 1^\circ\text{C}$ auf. Eine zweite CuO-reiche Schmelze tritt bei $969 \pm 1^\circ\text{C}$ auf. Die Fügetemperatur sollte (bei Normalatmosphäre) also über 969°C liegen, um ein sicheres Aufschmelzen beider Legierungselemente zu gewährleisten. Wie an der Mischungslücke über 969°C zwischen 36 und 98 mol-% Silber zu erkennen ist, entmischen sich die Schmelzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte [64]. Dies kann zu inhomogener Benetzung der Fügepartner und dadurch zu unbefriedigenden Fügeergebnissen führen.

Zudem ist zu beachten, dass die Zusammenhänge in der dargestellten Form nur für Normalatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$) gültig sind. Ein demgegenüber halbiertes Sauerstoffpartialdruck verschiebt die Temperaturen um etwa 15°C nach oben [64] (siehe auch Kap. 2.6.1).

Einen weiteren potentiell negativen Einfluss auf die Qualität der Fügungen stellt die Reduktion von Cu(II)-Oxid zu Cu(I)-Oxid bei 1026°C [82] dar. Auch diese Reaktion weist eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Dem Phasendiagramm von binärem CuO_x (siehe Anhang B) ist zu entnehmen, dass mit fallendem Sauerstoffanteil in der Atmosphäre die Übergangstemperatur absinkt [83]. Der frei werdende Sauerstoff geht in die Silberschmelze über und kann dort beim Erstarren für die Bildung von Poren sorgen. Die Fügetemperatur sollte also in Normalatmosphäre 1026°C nicht übersteigen.

Wechselwirkung mit den Fügepartnern

Weil et al. untersuchten unter Anderem die Mikrostruktur von Ag4(mol-%)CuO-Fügungen zwischen Elektrolytoberflächen (5YSZ) und CroFer22APU im Herstellungszustand. Dabei trat eine ausgeprägte Reaktionszone zwischen Lot und Stahloberfläche zu Tage [22]. Diese bestand im Wesentlichen aus Chrom-Kupfermischoxiden. EDX-Analysen ließen auf eine CuCr_2O_4 -Phase sowie auf eine zweite Phase bestehend aus einer Mischung von CuO und Cr_2O_3 schließen.

An der Grenzfläche zum Elektrolyt wurde dagegen keine offensichtliche Reaktion berichtet. Kim et al. allerdings dokumentierten bei TiO_2 -dotierten (0,5 mol-%) Loten die Ausbildung einer Titanzirkonatphase an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche [84].

Im zentralen Bereich der Fügungen liegen vereinzelt CuO-Ausscheidungen vor, die von reinem Silber umgeben sind [84].

Thermische Alterung und Thermoschock

Auch die thermische Alterung von RAB-Fügungen wurde von Weil [22] und Kim [85] beschrieben. Für die Auslagerung an Luft (750°C , 400 h) wurden keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zum Herstellungszustand auffällig. Allerdings stellten sich bei Auslagerung unter reduzierenden Bedingungen (feuchter Wasserstoff, 750°C , 200 h) mikrostrukturelle Veränderungen ein [22]. Unter Wasserstoffeinwirkung (bei Sauerstoffpartialdrücken $\approx 10^{-3} \text{ bar}$ [86]) kann das in der Lotmatrix und den Reaktionsschichten mit dem Stahl enthaltene CuO reduziert werden. Das freiwerdende Kupfer geht in der Silbermatrix in Lösung. Die Betriebstemperatur von 800°C reicht aus, um eine Legierung mit ca. 7 Gew.-% Kupfer aufschmelzen zu lassen ([65]; siehe Anhang B). Es ist also in jedem Falle dafür Sorge zu tragen, dass bei vollständiger Reduktion des im Lot enthaltenen CuO die Schmelztemperatur der resultierenden AgCu-Legierung signifikant oberhalb der Betriebstemperatur des Stacks liegt. Andernfalls ist es denkbar, dass die entstehende AgCu-Legierung am Interface zu den Reaktionsschichten mit dem Stahl (dort ist die Kupferkonzentration am höchsten) stellenweise aufschmilzt. Die beim Zerfall des CuO entstehenden Freiräume könnten dann von der Schmelze eingenommen werden.

Resultate nach Dualgasbehandlung sind bisher nur in geringem Umfang veröffentlicht worden. Fügungen, die über 120 Stunden Stackbetrieb (750°C, Wasserstoff/Luft-Betrieb) gealtert wurden, zeigten keine Auffälligkeiten [87]. Nach längerer Dualgas-Auslagerung (1000 h) von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RAB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fügungen wird von verstärkter Porenbildung in der Lotmatrix berichtet, die aber als unkritisch für die Gasdichtigkeit eingeschätzt wird [85], da es nicht zu Perkolation kommt.

Nach Thermoschockbehandlung ($75 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 750°C in Luft) zeigten RAB-Fügungen mit der Zyklenzahl zunehmende Delaminationserscheinungen an der Elektrolyt/Lot-Grenzfläche [22].

2.7 Konsequenzen für die mechanische Charakterisierung

Die vorangegangenen beschriebenen Zusammenhänge können entscheidende Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Fügung haben. Für den Herstellungszustand dürfte die Ausbildung von Sprödphasen, vor allem von Oxidschichten an der Grenzfläche zum Stahl, entscheidend sein. Da Poren in der Fügung als Rissstarter agieren können ist außerdem die Menge und Größe der sich bildenden Poren zu berücksichtigen. Auch die „tatsächlich wirksame“ Fügefläche wird wesentlich durch den Porenanteil bestimmt. Bei Fügungen mit hohem Porenanteil ist diese kleiner als die von den Fügepartnern zur Verfügung gestellte Fläche. Wenn es gelingt, die Porenbildung zu unterdrücken oder zumindest zu verringern sollte es allein über die Vergrößerung der wirksamen Fügefläche möglich sein, die mechanischen Kennwerte der Fügungen zu verbessern.

Faktoren, die die Ausprägung der Reaktionsschichten und Porosität beeinflussen können, sind

- der CuO-Gehalt des Lotes,
- das Temperaturprogramm im Lötprozess,
- die Atmosphäre in der der Fügeprozess durchgeführt wird und
- eine eventuelle Oberflächenbehandlung der Fügepartner.

Die thermisch bedingte Alterung im Stackbetrieb kann auf die Mikrostruktur, vor allem der Reaktionsschichten mit dem Stahl, Einfluss nehmen und so in Konsequenz auch Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften haben. Alterungsbedingte Veränderungen können aber auch die Silbermatrix des Lotes beeinflussen. Durch die Reduktion von Oxiden gehen Metalle (v. a. Cu, Cr und Mn) in der Silbermatrix des Lotes in Lösung. Dadurch können sich die Eigenschaften des Grundwerkstoffs verändern. Die mechanischen Eigenschaften von Silber sind stark abhängig vom Reinheitsgrad [88]. Die Mechanismen, die die mechanischen Eigenschaften der fcc-Metalle (also auch von Silber) bestimmen sind außerdem abhängig von der Korngröße [89]. Weitere Einflussfaktoren könnten also auch Korngrößenwachstum über lange Betriebszeiträume, wie auch Gefügeänderungen durch Thermoschocks (Schnellstart, rasches Abkühlen) sein.

Ein nicht vernachlässigbarer Aspekt wäre auch der Zusatz von Legierungselementen zur Porenunterdrückung und deren Auswirkung auf die Reaktionszonen mit den Fügepartnern sowie die mechanischen Eigenschaften der Lotmatrix, da Silber auf sog. „Oxiddispersionshärtung“ sensibel reagiert [76, 90].

Das Thermoschockverhalten von RAB-Fügungen ist bisher noch nicht mit belastbaren Methoden untersucht worden. Nicht zuletzt aufgrund des automobilen Anforderungsprofils (siehe Kap. 2.4.5) besteht hier dringender Untersuchungsbedarf.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass für Raumtemperatur in erster Linie Sprödphasenversagen in den Reaktionsschichten mit dem Stahl das mechanische Verhalten bestimmen wird. Bei intermediären und vor allem bei Betriebstemperatur könnte auch duktiles Versagen der Lotmatrix selbst oder an den Grenzflächen der Lotmatrix zu den Fügepartnern eine entscheidende Rolle spielen.

In Kombination mit der konstruktiven Gestaltung der Fügungen im Stack wurde versucht den erläuterten Zusammenhängen bei der Auswahl der experimentellen Methoden und Probengeometrien Rechnung zu tragen.

Kapitel 3

Eigene Untersuchungen

3.1 Biegung des Fügebereichs - Belastung in Mode I

Das Einfügen einer Zelle in das metallische Fensterblech kann direkt ohne isolierende Schicht erfolgen, da die Fügung gegen die elektronisch nichtleitende Elektrolytschicht erfolgt. Die Einbausituation der Zelle im Stack ist in Abb. 3.1 dargestellt.

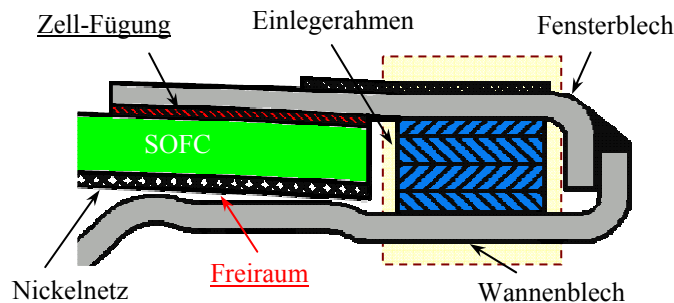


Abbildung 3.1: Biegebelastung des Fügebereichs

Aufgrund der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner (Zelle, ferritisches Fensterblech) und des Lotes sowie auch der thermischen Gradienten während des Betriebs kann es zum Aufbau von mechanischen Spannungen im Fügebereich kommen. Im Schichtverbund können dadurch mechanische Spannungen entstehen, die zum Versagen der Fügung durch Delamination führen. Bauartbedingt kommt über den Fügebereich der Zelle kein permanenter Kraftfluss zustande. Wenn zwischen Nickelnetz und Wannenblech ein Freiraum (siehe Abb. 3.1) besteht, kann es im Extremfall zur Biegung des gesamten Fügebereichs kommen. Dies geschieht im Speziellen, wenn die Zelle bei Reduktions- und Oxidationsvorgängen ihre Krümmung ändert [91].

Eine wichtige Vorgabe bei der mechanischen Charakterisierung von Fügeverbindungen war die Auswahl geeigneter, die Belastungsarten im Stack möglichst real abbildender, Testmethoden. Die durch Biegung im Schichtverbund entstehenden Belastungen können mit Hilfe der von Charalambides et al. [92, 93] beschriebenen Methode realitätsnah untersucht werden.

3.1.1 Probengestaltung

Die Fügesituation im Stack sollte so weit wie möglich in die Probengestaltung für die mechanische Charakterisierung übernommen werden. Orientiert an der Einbausituation der Zelle

im Stack, entsteht durch Spiegeln an der Symmetrieebene (Abb. 3.2) eine gekerbte Sandwichprobe.

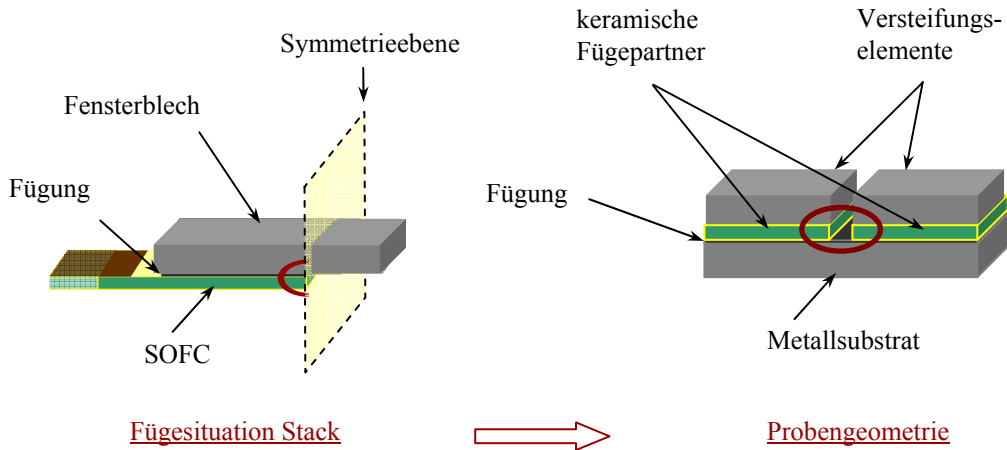


Abbildung 3.2: Von der Fügungssituation im Stack zur Probengeometrie

Zur Herstellung der Proben werden je zwei keramische Fügepartner mit dem zu untersuchenden Lot so auf ein Metallträgersubstrat gelötet, dass in der Mitte (zwischen den Keramikbauteilen) ein Spalt verbleibt.

3.1.2 Testmethode

Die Energie, die zur Delamination von Grenzflächen (z. B. einer Fügung) benötigt wird, wird makroskopisch betrachtet oft als Bruchenergie G_{SS} bezeichnet [94]. Der sogenannte „Charalambides-Test“ zur Charakterisierung der Schichthaftung von Mehrlagensystemen beruht auf der Biegung einer gekerbten Sandwichprobe (siehe Abb. 3.3). Durch die Biegung wird elastische Energie im Schichtverbund gespeichert bis die Haftung oder die Risszähigkeit einer Schicht nicht mehr ausreicht. Typischer- aber nicht notwendigerweise kommt es zur Risseinleitung an der Kerbspitze. Im Folgenden wird der Riss abgelenkt und läuft entlang des geringsten Widerstands (typischerweise an Grenzflächen) in die Fügung hinein.

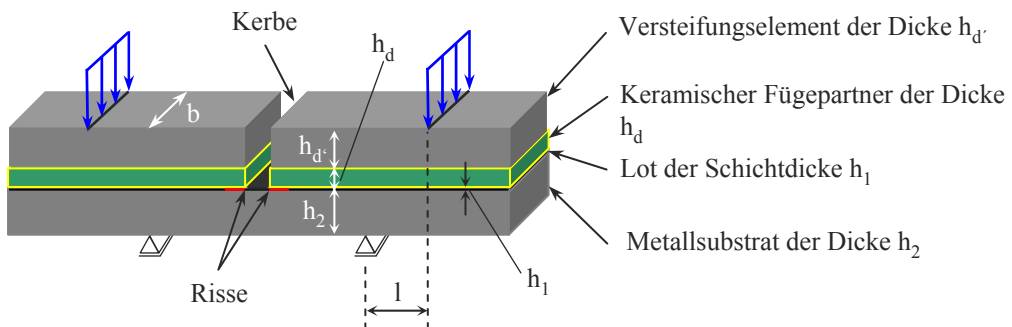


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Charalambides-Tests

3.1.3 Probenarten

- Proben mit SOFC als keramischem Fügepartner

Aufgrund der hohen Porosität des Substrats weisen SOFCs vergleichsweise geringe Risszähigkeitswerte von 1 - 2 MPa \sqrt{m} auf (zum Vergleich: Al₂O₃: K_{Ic} = 3,5 - 5 MPa \sqrt{m} [95]). Im Laufe der Versuche kristallisierte sich die SOFC dann auch als der die mechanische Belastbarkeit der Fügung limitierende Faktor heraus. So war es zunächst mit der zuvor beschriebenen Probengestaltung nicht möglich die Bruchenergie der Lotfügung zu bestimmen, da der Verbund in allen Versuchen durch vertikale Segmentierung der SOFC versagte. Nach Verstärkung der Proben durch Aufkleben zusätzlicher Versteifungselemente (Abb. 3.3) auf die SOFCs brachen die SOFCs horizontal. Dennoch tragen auch diese Versuche zum Gesamtverständnis des mechanischen Verhaltens der Zellfügung (Fügung der Zelle in das Fensterblech) bei und werden deswegen in Kap. 4.1.1 beschrieben.

- Proben mit TZ3Y-Folie als keramischem Fügepartner und zusätzlichem Versteifungselement

Um die Bruchenergie der eigentlichen Lotfügung untersuchen zu können wurden die SOFCs gegen gesinterte TZ3Y-Folien (TZ3Y: mit 3 mol-% Yttrium dotiertes, tetragonales Zirkonoxid [96]) ersetzt. Zur Vermeidung vertikaler Segmentierung der Keramikfolien wurden zusätzliche Versteifungselemente (siehe Abb. 3.3) auf die Keramikfolien gelötet. Da die TZ3Y-Folien durch Umwandlungsverstärkung [97, 98] eine höhere Risszähigkeit von etwa 5 - 6 MPa \sqrt{m} [98] aufweisen, kommt es im Versuch nicht zu horizontalen Bruchvorgängen.

3.1.4 Probenabmessungen

Die Probenabmessungen orientieren sich an den von Turner und Evans [99] verwendeten Geometrien und sind Tabelle 3.1 zu entnehmen:

Probenbreite b	7 mm
Dicke des Metallsubstrats h_2	2,5 mm
Dicke des keramischen Fügepartners SOFC h_d	1,5 mm
Dicke des keramischen Fügepartners TZ3Y h_d	0,1 mm
Dicke des optionalen Versteifungselements h_d	2,5 mm
Dicke der Lotschicht h_1	0,025 - 0,05 mm

Tabelle 3.1: Abmessungen der Proben zur Charakterisierung der Schichthaftung

Die Länge der Probenstreifen betrug durchweg 45 mm, die der keramischen Fügepartner 22 mm. Die resultierende Kerbbreite ergibt sich demnach zu 1 mm.

3.1.5 Versuchsführung

Die Proben wurden mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit (20 $\mu\text{m}/\text{min}$) gebogen. Dabei wurden Kraft-Weg-Kurven aufgezeichnet, deren Steigungen die Biegesteifigkeiten der Sandwichproben repräsentieren. Sobald es im Schichtverbund zu Delamination kommt, ändert sich die Steifigkeit der Probe, was in der Messkurve als Abweichung von der initialen Steigung sichtbar wird. Langsames Risswachstum vorausgesetzt, entsteht bei weiter zunehmender Verformung ein Plateau konstanter Last im Kurvenverlauf. Die sog. „Delaminationslast $P_{\text{theoretisch}}$ “ (siehe Abb. 3.4a) ist charakteristisch für das jeweilige Fügesystem.

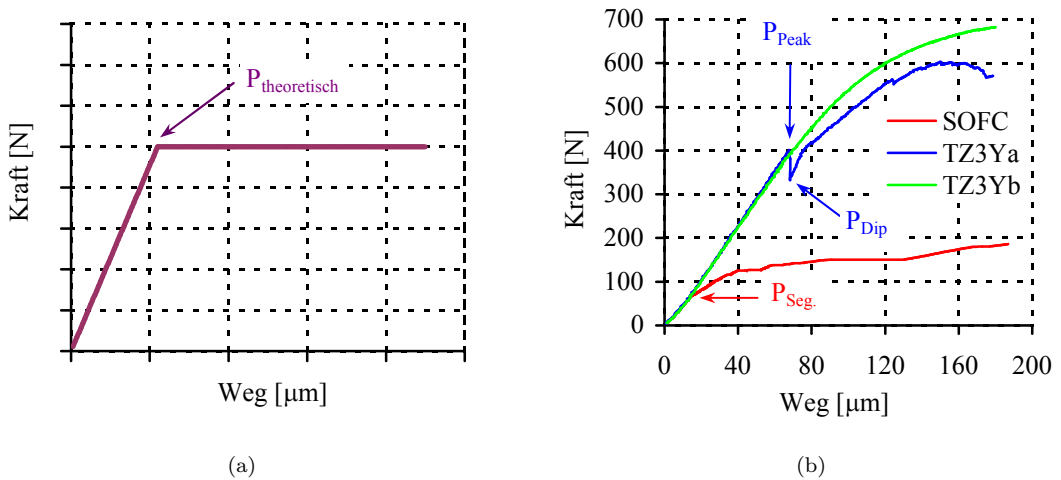


Abbildung 3.4: Theoretischer Kurvenverlauf im Charalambides-Versuch (a) und Messkurven realer Proben (b)

Die Messkurven realer Proben weichen abhängig von den verwendeten keramischen Fügepartnern und Lotvarianten mehr oder weniger stark vom idealen Verlauf ab. Der Abbildung 3.4b sind typische Messkurven unterschiedlicher Fügevarianten zu entnehmen.

- Proben mit einer SOFC als keramischem Fügepartner

Bei der Probe „SOFC“ handelt es sich um die Kurve einer Probe bei der SOFCs als keramische Fügepartner verwendet wurden. Zusätzlich wurden Versteifungselemente zur Vermeidung vertikaler Segmentierung mit Sekundenkleber aufgebracht. Die Zellen brechen („ $P_{\text{Seg.}}$ “) aufgrund ihrer begrenzten Risszähigkeit horizontal. Das Verhalten des Fügeverbunds wird durch konkurrierendes Risswachstum in der SOFC und an der Lot/SOFC-Grenzfläche bestimmt (siehe hierzu auch Kap. 4.1.1).

- Proben mit TZ3Y-Folie als keramischem Fügepartner und zusätzlichem Versteifungselement

Bei den Proben „TZ3Ya und TZ3Yb“ fanden dagegen TZ3Y-Folien sowie aufgelötete Versteifungselemente (Abb. 3.3) Verwendung. Beide Proben unterscheiden sich allerdings durch die Auswahl des Lotes voneinander. Beide Kurven weisen nahezu lineare Anlaufbereiche auf. Auffallend ist der stark ausgeprägte Lastabfall - auch „Dip“ genannt - in der Kurve „TZ3Ya“ direkt nach der Risseinleitung.

Der Last-Maximalwert „ P_{Peak} “ unterliegt bei RAB-Lotfügungen Schwankungen, die beispielsweise bedingt sind durch Porenbildung beim Lötten, also Defekten und Defektgrößen, Ausbildung von Lotkehlen in der Kerbe oder auch durch unterschiedlich starke Ausbildung der Reaktionsschichten zwischen Lot und Fügepartnern am Ort der Rissentstehung.

Diese Faktoren können, wie bei Probe „TZ3Ya“ zu erkennen, zu einer „Lastüberhöhung“ führen. Die aus der Peak-Last errechnete Schichthaftung kann dann als ein für die ingenieurmäßige Auslegung durchaus interessanter und wertvoller Maximalwert angesehen werden, der allerdings durch die erwähnten Faktoren beeinflusst ist. Nach der Risseinleitung treten die Hauptfaktoren für die Lastüberhöhung in den Hintergrund. Der Lastwert „ P_{Dip} “, bei dem der initiale Riss zum Stehen kommt, dürfte der charakteristischen Schichthaftung näher kommen als der Last-Maximalwert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen zeigten, dass die „ P_{Dip} “-Werte gleichartiger Proben im Vergleich zu deren Maximal-Werten („ P_{Peak} “) weitaus geringere Schwankungen aufweisen. Im Sinne einer konservativen Auswertung werden im Folgenden nur die „ P_{Dip} “-Werte für die Berechnung der Bruchenergien verwendet. Ähnliche Ansätze und Interpretationen wurden von Zhang und Lewandowski [100] und auch Huang et al. [101] verfolgt.

Das Versagen der RAB-Lotfügungen hat anfänglich Sprödbbruchcharakter. Die in der Probe elastisch gespeicherte Verformungsenergie wird nach der Risseinleitung bei „ P_{Peak} “ durch schlagartigen Rissfortschritt teilweise umgewandelt, bis ein Gleichgewicht zwischen elastischer Rissantriebskraft und Materialwiderstand besteht, d. h. der Riss bei „ P_{Dip} “ zum Stehen kommt. Der Kurvenanstieg nach dem ersten Schadensereignis deutet darauf hin, dass für weiteren Rissfortschritt weitere Verformungsarbeit geleistet werden muss.

Die Kurve „TZ3Yb“ weist keine in Form von Lastabfällen erkennbaren Rissereignisse auf. Das Abflachen bei hoher Last ist durch das Überschreiten der Elastizitätsgrenze des Metallsubstrats ($\sigma_{CroFer22APU} \approx 240 \text{ MPa}$) bedingt. Die Schichthaftung der Lotfügung liegt jenseits der Nachweisgrenze der gewählten Probengeometrie ($\approx 300 \text{ Jm}^{-2}$), die durch die Fließgrenze des Metallsubstrats bestimmt wird. Nach weiterer plastischer Verformung der Probe kann es (hier in der Kurve nicht dargestellt) zur Delamination kommen. Allerdings können so ermittelte Bruchlastwerte nicht mehr mit der im Folgenden erläuterten Methodik ausgewertet werden. Die Bruchenergien werden in solchen Fällen mit „ $> 300 \text{ Jm}^{-2}$ “ angegeben.

Von jeder Fügevariante wurden jeweils 6 Proben untersucht. Je eine Probe pro Messreihe wurde im Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Supra 50 VP) mit einer miniaturisierten Biegevorrichtung (DDS: Deformation Device Systems) verformt, um Rissentstehung und -fortschritt in-situ mit hoher Auflösung zu verfolgen.

3.1.6 Auswertung

Die Auswertungsmethodik folgt Charalambides et al. [92] und Hofinger et al. [102]. Gemäß der Balkentheorie ist das resultierende Biegemoment im Probenquerschnitt zwischen den inneren Auflagern konstant und gegeben durch

$$M_b = \frac{P_{Dip}l}{2b}. \quad (3.1)$$

Dabei stellt P_{Dip} die gemessene „Dip-Last“, l die halbierte Differenz zwischen äußerem (40 mm) und innerem (20 mm) Auflagerabstand und b die Probenbreite (Breite der Lotbahn) dar. Die Bruchenergie kann dann mit

$$G_{SS} = \frac{M_b^2(1 - \nu_2^2)}{2E_2} \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_c} \right) \quad (3.2)$$

berechnet werden. Die Flächenträgheitsmomente 2. Ordnung I_2 und I_c werden berechnet mit

$$I_2 = \frac{h_2^3}{3}, \quad (3.3)$$

$$I_c = \frac{h_2^3}{3} + \kappa \frac{h_1^3}{3} + \mu \left(\frac{h_d^3}{3} + h_d^2 h_1 + h_1^2 h_d \right) - \frac{[h_2^2 - \kappa h_1^2 - \mu(h_d^2 + 2h_1 h_d)]^2}{4(h_2 + \kappa h_1 + \mu h_d)}. \quad (3.4)$$

Mit:

$$\kappa = \frac{E_1(1 - \nu_2^2)}{E_2(1 - \nu_1^2)}, \quad (3.5)$$

$$\mu = \frac{E_d(1 - \nu_2^2)}{E_2(1 - \nu_d^2)}. \quad (3.6)$$

Die Dicken h_1 , h_2 und h_d bezeichnen die Dicken des Lotes, des Substrats sowie der keramischen Fügepartner (siehe Abb. 3.3).

E_1 , E_2 und E_d stehen für die elastischen Moduln der einzelnen Schichten ($E_1 = E_{CroFer22APU} = 200$ GPa [103], $E_2 = E_{Lot} = 70$ GPa [104], $E_d = E_{SOFC} \approx 100$ GPa [11]). Die Querkontraktionszahlen ν_1 , ν_2 und ν_d wurden vereinfachend für alle Materialien gleich mit 0,3 angesetzt.

Bei zusätzlich versteiften Proben wurde die Dicke des Versteifungselements h_d (Abb. 3.3) sowie die Dicke von dessen Lötverbindung gegen den keramischen Fügepartner (TZ3Y-Folie) zur Dicke h_d addiert. Diese Vereinfachung ist - wie die in Anhang C enthaltene Sensitivitätsanalyse zeigt - zulässig, da die elastischen Moduln der Werkstoffe relativ nah beieinander liegen. Auch sind die Schichtdicken der zusätzlichen Lötverbindung und der TZ3Y-Folie gering gegenüber den Dicken des Stahlsubstrats und des Versteifungselements.

Die in der Probe gespeicherte elastische Energie ist unter diesen Voraussetzungen in erster Linie abhängig vom Verhältnis aus Substratdicke h_2 und Versteifungselementdicke h_d .

3.2 Scherung des Fügebereichs - Belastung in Mode II

Beim Verlöten mehrerer Kassetten zu einem Stack im Bereich des Metallgehäuses ist der Einsatz zusätzlicher elektrischer „Isolationsschichten“ jeweils zwischen dem Fensterblech der einen (Ebene 1) und dem Wannenblech der folgenden Stackebene (Ebene 2) notwendig, da die metallische Lotmatrix elektrisch leitend ist. Über die Einlegerahmen wird permanenter Kraftfluss sichergestellt und Biegung dadurch weitestgehend unterbunden.

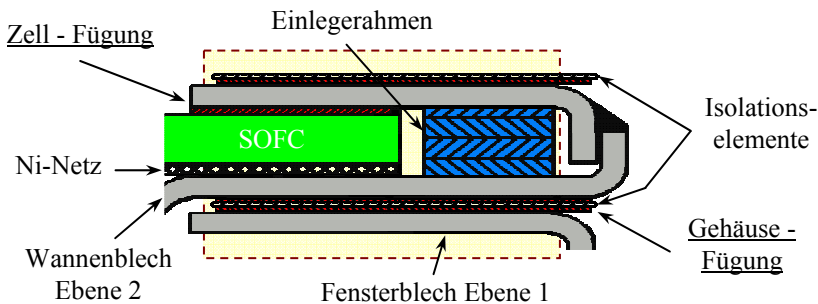


Abbildung 3.5: Scherbelastung des Fügebereichs

Abb. 3.5 zeigt zudem eine optimierte Einbauvariante der keramischen Zelle. Der Freiraum zwischen Nickelnetz und Interkonnektorblech im Fügebereich der Zelle wurde eliminiert. So ist permanenter Kraftfluss auch über den Zellfügebereich möglich. Biegeverformung des Zellfügebereichs kann so konstruktiv unterbunden werden. Unter diesen Voraussetzungen gewinnt aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Stackkomponenten vor allem Versagen durch Scherung an Bedeutung [105]. Als weiterer Schwerpunkt der thermomechanischen Charakterisierung wurde daher das Scherverhalten der Fügeverbindung mit Laborproben im Detail untersucht.

3.2.1 Versuchsanordnung und Gestaltung der Scherprobe

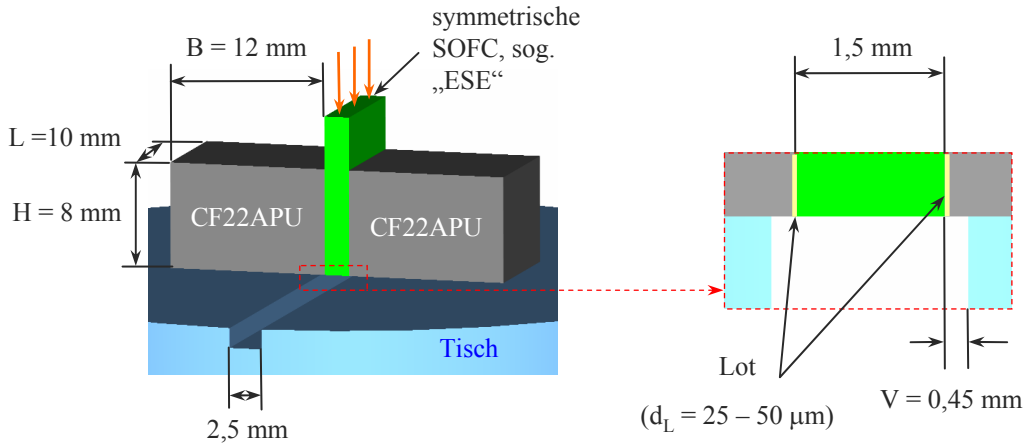


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Doppelschertests

Zwischen zwei CroFer22APU-Klötzchen (Höhe/Breite/Tiefe: 8/12/10 mm) wird mit 2 mm Überstand nach oben eine „ESE“-Einheit (Höhe/Tiefe/Dicke: 10/10/1,5 mm) mittels des zu untersuchenden Lotes eingelötet. Dadurch entsteht eine „Doppelscherprobe“ mit einer nominellen Scherfläche von 160 mm^2 (Abb. 3.6).

Die Abkürzung „ESE“ steht für „Elektrolyt-Substrat-Elektrolyt“-Einheit. Dabei handelt es sich um Anoden-Substrate (siehe Kap. 2.3.2), die auf beiden Seiten mit einer dichten Elektrolytschicht versehen sind, um das symmetrische Einlöten zwischen den Stahlklötzchen zu ermöglichen. Für eine homogene Krafteinleitung werden die Oberseite der ESE sowie die Unterseite der Probe planparallel geschliffen. Letzteres gewährleistet zudem ein ebenes Aufliegen der Doppelscherprobe auf dem Probentisch der Prüfmaschine.

Die „ESE“ (siehe Abb. 3.6) wird im Versuch mit einem Druckstempel von oben über eine Halbkugel belastet, um eine möglichst homogene Krafteinleitung zu gewährleisten. Die Stahlklötzchen liegen flach auf dem Probentisch der Messmaschine auf. Der Tisch ist mit einer Nut (Breite: 2,5 mm) versehen, in die die ESE hineingedrückt wird. Die Kraft wirkt in der ESE senkrecht nach unten und erzeugt eine Gegenkraft senkrecht nach oben in den Stahlklötzchen, womit die Lotfügen auf beiden Seiten der ESE unter Scherbelastung stehen [106].

Reine Scherung ist durch die Belastung mit zwei gleich großen entgegengesetzt gerichteten Kräften beschrieben. Biegeanteile werden dabei vernachlässigt. Orientiert an der Norm ENV 658-6 [107] wurde, wie zuvor beschrieben, eine Versuchsanordnung in Doppelscherkonfiguration verwendet. Vorteile symmetrischer Doppelscherversuche sind die einfache Probengeometrie

und Kraftaufbringung. Es kann eine relativ homogene Spannungsverteilung mit einer Minimierung von Biegebelastung erreicht werden.

Der Versatz der Krafteinleitung erzeugt zusätzlich ein Biegemoment. Nach Mayr et. al. [108] besteht folgendes Verhältnis zwischen Biege- (v_b) und Scheranteil (v_s) der Verformung:

$$\frac{v_s}{v_b} = \frac{2(1 - \nu_2)H^2}{V^2}. \quad (3.7)$$

Bei einem Verhältnis von Probenhöhe H zu Versatz V (Breite der Nut abzüglich Dicke der ESE inklusive doppelter Lotdicke $\Rightarrow V = 0,45 \text{ mm}$) von 16 und der Annahme von 0,3 für die Poissonzahl ν_2 des Lotes ergibt sich eine rund 440 mal höhere Scher- als Biegeverformung.

3.2.2 Scherverformung - Rheologischer Ansatz

Mit welchem Modell das Scherverhalten von Schichtsystemen beschrieben werden kann, ist stark abhängig von der Anzahl der von der Verformung betroffenen Komponenten. Ist nur ein Material der Fügung betroffen, könnte ein Modell basierend auf Kriechverformung gewählt werden. Sind allerdings mehrere Komponenten oder gar Grenzschichten (Elektrolyt/Lot, Lot/Reaktionsschicht, Reaktionsschicht/Stahl) betroffen, ist nicht davon auszugehen, dass die Vorgänge mit einem einfachen Kriechmodell erfasst werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das allgemeine Verhalten der Fügungen formal auch mittels eines rheologischen Ansatzes zu beschreiben [105]. Die Probe wird hierzu mit einer konstanten Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ beaufschlagt. Unter Annahme von viskoelastischen Schervorgängen verhält sich die Probe für kleine Verformungen zunächst dem Hookeschen Gesetz gemäß wie ein elastischer Körper. Es kommt zu einem allmählichen Anstieg der Schubspannung τ , bei hohen Schergeschwindigkeiten auch zu einem Überspringen über den stationären Endwert τ_s (Abb. 3.7) [109]. Nach Erreichen des „quasi-stationären“ Zustandes τ_s können weitere Informationen zum Fließverhalten durch Änderung der Verformungsgeschwindigkeit gewonnen werden. Wird die Verformungsgeschwindigkeit beispielsweise plötzlich auf $\dot{\delta} = 0$ reduziert, kann die Abnahme der Spannung (Relaxation) aufgezeichnet werden. Diese Vorgehensweise lässt sich für sukzessive gesteigerte Verformungsgeschwindigkeiten wiederholen.

Da sich verformungsgesteuerte Versuche als außerordentlich robust zeigten, wurde eine Reihe solcher Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt mit dem Ziel, die Verformungen der Lotfügung den Einzelmaterialien und deren Grenzflächen zuzuordnen. Dabei zeigte sich, dass es ab Verformungsgraden von etwa 40 % zu Delaminationserscheinungen an den Grenzflächen zwischen der metallischen Lotmatrix und den Fügepartnern kommen kann. Überdies waren abhängig von der Temperatur unterschiedliche Grenzflächen betroffen. Diese Erkenntnisse werden bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt (Kap. 4.2.2).

Im Bereich geringer Verformung konnte die Grenze der elastischen Scherung relativ genau ermittelt werden. Zur Beschreibung des Verhaltens der Fügungen vom Überschreiten der Elastizitätsgrenze bis zur Delamination an den Grenzflächen (und darüber hinaus) wurde außerdem ein konventioneller auf metallischer Kriechverformung basierender Erklärungsansatz auf Eignung überprüft.

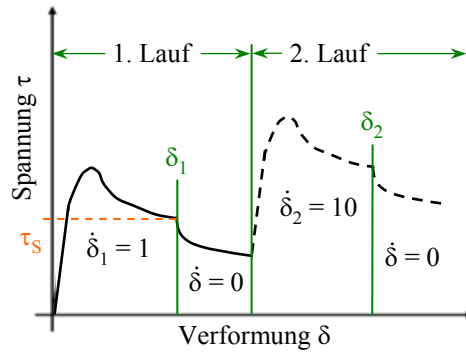


Abbildung 3.7: Versuchsführung zur Charakterisierung viskosen Fließens

3.2.3 Kriechverformung der Lotmatrix

Bei metallischen Werkstoffen ist bei Temperaturen oberhalb 40 Prozent der Schmelztemperatur „Kriechen“, d.h. eine bleibende zeitabhängige Verformung unter mechanischer Belastung, von hoher Bedeutung für das mechanische Verhalten. Kriechen ist ein fortlaufender Prozess, der unter technischen Bedingungen nicht zum Stillstand kommt, solange die äußere Kraft einwirkt. „Die Zeitabhängigkeit der Kriechdehnung wird in Form der Kriechkurve dargestellt für konstante Spannung und Temperatur sowie einen zuvor eingestellten Werkstoffzustand. Letzterer bezieht sich (...) beispielsweise (...) auf Gefügekenngößen, wie die Korngröße und -form, die Teilchendispersionsparameter oder einen (...) vor der Belastung eingestellten Verformungszustand“ [110].

Versuche zur Charakterisierung des Kriechverhaltens können auf unterschiedliche Art - abhängig von der mechanischen Lastaufbringung - durchgeführt werden.

Kraftgesteuerte Lastaufbringung / Zeitstandversuch

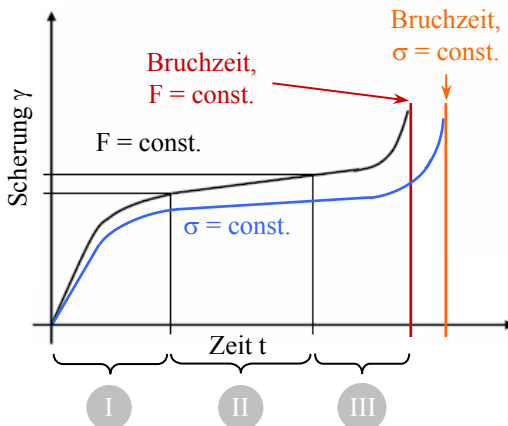


Abbildung 3.8: Kraftgesteuerte Lastaufbringung und Zeitstandlinie

wusst in Kauf genommen. In Konsequenz beanspruchen lastkonstante Versuche den Werkstoff stärker als spannungskonstante Versuche. Die ermittelte Zeitstandlinie ist „steiler“, die Zeit bis zum Bruch kürzer als bei idealisiertem Kriechen.

Bei kraftgesteuerter Lastaufbringung wird die Probe mit einer konstanten Kraft beaufschlagt und die zeitabhängige Verformung aufgezeichnet (Abb. 3.8: schwarze Kurve). Versuche in Lastkonstanz sind von idealen, also spannungsgeführten, Kriechversuchen zu unterscheiden. Bei zunehmender Scherung verringert sich die Scherfläche und die Scherspannung steigt in Kraftsteuerung sukzessive an. Diese Flächenverringernung müsste schon im Versuch korrigiert werden, um die ideale Kriechkurve (Abb. 3.8: blaue Kurve) zu erhalten [110]. Im Gegensatz zu Lastkonstanz kommt Spannungs Konstanz in der technischen Anwendung selten vor [111]. Daher wird die Zunahme der Scherspannung bei den meisten Kriechversuchen be-

Kriechkurven werden üblicherweise in drei Abschnitte eingeteilt. Im „Primärbereich“ („I“) bewirkt die äußere Belastung oberhalb der Streckgrenze aufgrund der thermischen Beweglichkeit der Teilchen eine zunehmende plastische Verformung (Entfestigung). Allerdings führt die Belastung auch zu einer Zunahme der Versetzungsdichte und so zur Verfestigung. Diese dominiert bei kurzen Zeiten und resultiert in einer abnehmenden Kriechgeschwindigkeit [110]. Im Bereich „sekundären Kriechens“ („II“) stehen Entfestigung und Verfestigung im Gleichgewicht, was zu einer konstanten Kriechgeschwindigkeit führt. Bei weiterem Einwirken der äußeren Belastung kommt es im „tertiären Bereich“ („III“) der Kriechkurve zu Volumenschädigung durch Korngrenzengleiten oder Porenschädigung. Dies resultiert in zunehmender Entfestigung sowie steigender Kriechgeschwindigkeit und führt letztendlich zum Versagen durch Bruch.

Verformungsgeführte Lastaufbringung

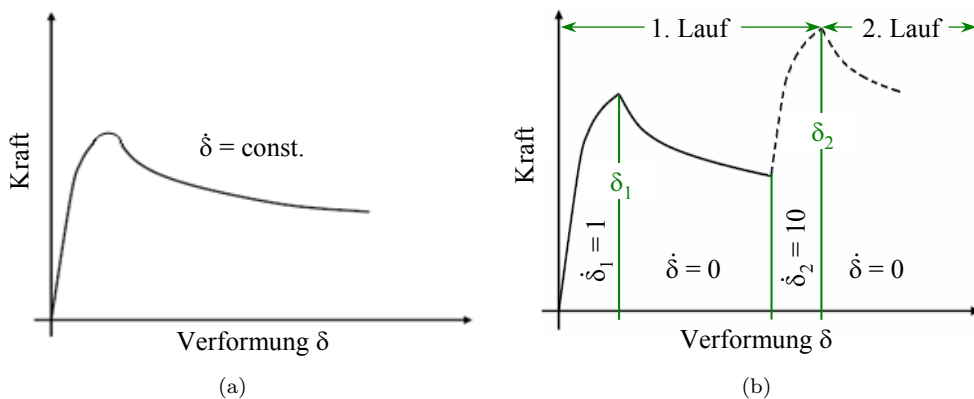


Abbildung 3.9: Versuchsführung mit konstanter Verformungsrate (a) und Relaxationsversuch (b) für kleine Verformungen

- Versuche mit konstanter Verformungsrate

Versuche mit konstanter Verformungsrate (Abb. 3.9a) resultieren in einem Anstieg der Kraft bis auf einen Maximalwert. Anschließend fällt die Kraft bei weiterer Verformung langsam ab. Vorteilhaft ist, dass es ohne Bruchvorgänge zu keinen schnellen Laständerungen kommt. Außerdem werden die hohen Lasten erst nach Verformung mit homogener Krafteinleitung erreicht.

- Relaxationsversuch für kleine Verformungen

Im Relaxationsversuch (Abb. 3.9b) wird die Probe normalerweise mit einer konstanten Verformungsrate $\dot{\delta}_1$ bis zur Verformung δ_1 geschert. Anschließend wird die Maschine angehalten und bei konstanter Scherung die Abnahme der Kraft (Relaxation) aufgezeichnet. Dieser Vorgang wird mit jeweils gesteigerten Verformungsraten ($\dot{\delta}_2, \dot{\delta}_3, \dots$) wiederholt. Bei Relaxationsversuchen sind mehrere Läufe pro Probe möglich, während bei den zuvor skizzierten Vorgehensweisen immer nur ein Versuch je Probe durchgeführt werden kann. Die Versuche mit konstanter Verformungsrate zeigten, dass es abhängig von der Fügevariante und der Vorbehandlung der Probe schon bei geringer Scherung zu beginnender Delamination an den Grenzflächen kommen kann. Deshalb stand für die Durchführung von Relaxationsversuchen

teilweise nur ein relativ kleiner Verformungsbereich zur Verfügung. Die Proben wurden in diesem Fall - abweichend vom bisher geschilderten Vorgehen - mit einer konstanten Last beaufschlagt. Nachdem sich die gewünschte Verformung eingestellt hatte, wurde in Wegregelung gewechselt, um die Kraftrelaxation bis 300 N aufzuzeichnen. Anschließend wurde die Probe wieder mit konstanter Kraft belastet und so bis zum gewünschten Grad weiter verformt.

3.3 Datenauswertung und Messfehlerkorrektur

3.3.1 Auswertung der Messdaten

Aus dem Kraftmesswert F und dem korrigierten Wegmesswert $\delta_{korrr.}$ (siehe Kap. 3.3.2) errechnen sich die Scherspannung τ sowie die Scherung $\gamma_{ges.}$. Die von der Verformung verursachte Querschnittsveränderung der Fügung muss bei der Spannungsberechnung berücksichtigt werden. Hierzu wird die Probenhöhe H um den korrigierten Verformungsweg $\delta_{korrr.}$ reduziert. Die Rest-Probenhöhe wird mit der Probenbreite, und da es sich um eine symmetrische Doppelscheranordnung handelt zusätzlich mit dem Faktor 2, multipliziert, um die effektive Scherfläche zu erhalten [106]:

$$\tau = \frac{F}{2L(H - \delta_{korrr.})} . \quad (3.8)$$

Die Scherung $\gamma_{ges.}$ der Lotschicht ergibt sich aus der Division des um den Setzbetrag im Lastpfad und die elastische Maschinenverformung korrigierten Verformungswegs $\delta_{korrr.}$ (siehe Kap. 3.3.2) durch die Dicke der Lotschicht d_L :

$$\gamma_{ges.} = \frac{\delta_{korrr.}}{d_L} . \quad (3.9)$$

Auswertung der Scherverformung mit einem rheologischen Ansatz

Nach einem einfachen rheologischen Modell setzt sich die Gesamtverschiebung aus einem elastischen (Hook'schen) und einem viskosen (Newton'schen) Anteil zusammen [112]:

$$\Delta\delta_{korrr.} = \Delta\delta_{elast.} + \Delta\delta_{visc.} . \quad (3.10)$$

Der elastische Anteil ist gegeben durch

$$\Delta\delta_{elast.} = d_L \frac{\tau}{G} , \quad (3.11)$$

der viskose Anteil durch

$$\Delta\delta_{visc.} = d_L \frac{\tau}{\eta} \Delta t . \quad (3.12)$$

Dabei stellt G den Schermodul, τ die Scherspannung nach Gl. 3.8 und η die Viskosität dar. Kommen die viskose Verformung behindernde Faktoren (wie etwa in der Lotmatrix verteilte Oxidpartikel oder die Oberflächenrauigkeit der Grenzflächen) in Betracht, so kann Gl. 3.12 um einen Term für innere Reibung τ_i erweitert werden [113]:

$$\Delta\delta_{visc.} = d_L \frac{\tau - \tau_i}{\eta} \delta . \quad (3.13)$$

Für Versuche mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit können die Parameter, welche die Scherverformung beschreiben, direkt bestimmt werden nach [105]:

$$\dot{\delta}_{korrr} = \frac{\Delta\delta_{korrr.}}{\Delta t} = d_L \frac{\dot{\tau}}{G} + d_L \frac{\tau - \tau_i}{\eta} = const. \quad (3.14)$$

Aus der Steigung der Spannungs/Zeit-Kurve lässt sich der Schermodul G direkt bestimmen. Da der viskose Anteil der Verformung nur einen Term konstanter Spannung verursacht, der die Steigung nicht beeinflusst, kann er für die Bestimmung des Schermoduls nach

$$G = d_L \frac{\dot{\tau}}{\dot{\delta}_{korrr}} \quad (3.15)$$

außer Acht gelassen werden [105]. Werden Versuche mit variierenden Schergeschwindigkeiten durchgeführt, können aus den stationären Endwerten der Scherspannung τ_s (siehe Abb. 3.7) nach Gl. 3.14 auch die Viskosität und die interne Spannung bestimmt werden.

Der rheologische Ansatz wurde verwendet, um das Gesamtverhalten, die Schermoduln und im Speziellen das Verhalten der Fügungen nach dem beobachteten teilweisen Haftungsverlust an den Grenzflächen zu beschreiben.

Auswertung der Scherverformung nach dem Kriechmodell

Zeitstandlinien oder Kriechkurven werden wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert in drei Bereiche eingeteilt. Der primäre und der sekundäre Bereich der Kriechkurve werden häufig mit empirischen Zusammenhängen wie der Garofalo-Gleichung [114] beschrieben:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_I + \epsilon_{II} . \quad (3.16)$$

Die Gesamtverformung ergibt sich demnach als Addition der Verformungen im primären und sekundären Bereich. ϵ_0 beschreibt die spontane (elastische und plastische) Anfangsdehnung, der zweite Term ϵ_I die zusätzliche Dehnung im Primärbereich und ϵ_{II} die Dehnung im Sekundärbereich. Die Vorgänge, welche die Kriechverformung bestimmen, sind abhängig von der anliegenden Spannung, der Zeit, und da es sich um thermisch aktivierte Prozesse handelt, auch von der herrschenden Temperatur. Die Abhängigkeiten der Einzelterme vom Material und den Beanspruchungsparametern wurden in zahlreichen Untergleichungen formuliert. Weiterführende Informationen können [115, 116] entnommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Eignung des Zeitstandmodells für eine formale Beschreibung des Scherverhaltens der Fügeverbindungen geprüft werden. Aus diesem Grunde beschränken sich die Untersuchungen auf die Einsatztemperatur der Fügungen (800°C). Bei den empirischen Gesetzen kann daher auf vereinfachte isotherme Formulierungen ohne Berücksichtigung des Temperatureinflusses zurückgegriffen werden.

- Primäres Kriechen (Übergangskriechen)

Der primäre Kriechbereich ist bei vielen Werkstoffen durch eine kontinuierlich abnehmende Scherrate gekennzeichnet und kann mathematisch mit einem Potenzansatz beschrieben

werden [106]:

$$\dot{\gamma}_I = A_I t^m \quad (3.17)$$

Der Zeitexponent m und der Vorfaktor A_I können aus der Linearisierungskurve bestimmt werden, wenn die Kriechkurve in zeitlicher Ableitung doppeltlogarithmisch über der Zeit aufgetragen wird. Da über zeitliche Änderungen des Weges bei konstanter Kraft (Versuchsführung nach Kap. 3.2.3) ausgewertet wird, kann eine direkte Evaluierung der Wegmessdaten erfolgen. Eine Korrektur der Wegmessdaten nach Gleichung 3.19 muss somit für die Bestimmung des Zeitexponenten nicht durchgeführt werden. Um die Wegmessdaten den korrespondierenden Schergraden zuordnen zu können, muss die Wegkorrektur allerdings berücksichtigt werden.

- Sekundäres Kriechen („steady-state“-Kriechen)

Sekundäres oder auch „steady-state“-Kriechen ist durch eine konstante Verformungsrate gekennzeichnet, die durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Verfestigungs- und Entfestigungsmechanismen zustande kommt. Dieser Idealfall liegt allerdings nur vor, wenn die Mikrostruktur zeitlich unveränderlich ist [111]. In den meisten Fällen trifft diese Voraussetzung nicht zu. Der „steady-state“-Bereich ist dann zu einem schmalen Band mit minimaler Verformungsrate verkürzt [111]. Zur mathematischen Beschreibung der Spannungsabhängigkeit des sekundären Kriechens kann ein Potenzansatz in Anlehnung an das „Norton-Gesetz“ [117] angewendet werden:

$$\dot{\gamma}_{II} = A_{II} \tau^n \quad (3.18)$$

Der Spannungsexponent n und der werkstoffabhängige Vorfaktor A_{II} können aus einem Scherraten/Scherspannungsdiagramm, der „Norton-Darstellung“, ausgelesen werden. In dieser wird die zeitliche Ableitung der Verformung über der anliegenden Spannung doppeltlogarithmisch aufgetragen [110].

Zur Beschreibung des sekundären Kriechbereichs anhand der minimalen Kriechrate können alle in Kap. 3.2.3 beschriebenen Versuchsführungen Beiträge liefern:

- Zeitstandversuche mit konstanter Kraft liefern jeweils ein Wertepaar, bestehend aus Scherspannung und minimaler Scherrate.
- Versuche mit konstanter Verformungsrate erbringen ebensolche Wertepaare über die Auswertung der konstanten Spannungsplateaus, soweit Plateaus konstanter Spannung vor der Delamination an Grenzflächen darstellbar sind.
- Im Relaxationsversuch kann anhand der zeitlichen Veränderung der plastischen Probenverformung nach Gleichung 3.23 eine Schar von Wertepaaren, Scherrate/Scherspannung, ermittelt werden. In diesem Falle muss allerdings eine Korrektur der Wegmesswerte erfolgen. Da es im Versuch zu schnellen Änderungen der Kraft kommt, muss die elastische Maschinenverformung nach Gl. 3.19 und der elastische Anteil der Probenverformung nach Gl. 3.23 berücksichtigt werden.

Die gemeinsame Darstellung der einzelnen Versuchsergebnisse im Scherraten/Scherspannungsdiagramm gibt Auskunft darüber, inwieweit das Scherverhalten der Fügungen bei den durchgeführten Versuchen im Rahmen eines Kriechmodells beschrieben werden kann.

3.3.2 Korrektur der Messwerte

Setzweg und elastische Maschinenkorrektur

Aufgrund von Setzwegen (beeinflusst von Faktoren wie der Oberflächenrauigkeit der Probe und des Probestisches) sowie elastischer Verformungen im Lastpfad wird - auch bei im betroffenen Belastungsbereich kaum verformbaren Proben - in Abhängigkeit der Anpresskraft ein „Scheinweg δ_{ST} “ gemessen. Vorversuche haben zwischen 300 N und 4500 N reproduzierbare, allerdings temperaturabhängige, Zusammenhänge zwischen Kraft und Weg zu Tage gefördert. Unterhalb 300 N erwies sich das kraftabhängige Wegverhalten der Versuchsanordnung als nicht reproduzierbar (Setzweg ζ_T). Daher erscheinen in diesem Bereich nur kraftgesteuerte Versuche sinnvoll, bei denen über eine konstant gehaltene Kraft Verformungsraten ausgewertet werden. Ändert sich im Versuch nun die Kraft, müssen die Wegmesswerte δ um die Veränderung des in Formel 3.19 beschriebenen Scheinweges δ_{ST} (von 300 N bis 4500 N) sowie den Setzweg ζ_T korrigiert werden:

$$\delta_{korrr.} = \delta - \delta_{ST} - \zeta_T = \delta - (a_T F^3 + b_T F^2 + c_T F + d_T) - \zeta_T . \quad (3.19)$$

Für die Näherungspolynome wurde ein Bestimmtheitsmaß von mindestens 99,9 % angesetzt. Die Parameter a_T , b_T , c_T , d_T und ζ_T sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

T [°C]	$a_T [\frac{\mu m}{N^3}]$	$b_T [\frac{\mu m}{N^2}]$	$c_T [\frac{\mu m}{N}]$	$d_T [\mu m]$	$\zeta_T [\mu m]$
800	0	0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	1,558	-3,105
675	$-3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	2,3159	-3,921
550	$9 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,8999	-3,719
RT	$7 \cdot 10^{-11}$	$-7 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,1015	-2,324

Tabelle 3.2: Temperaturabhängige Parameter für die Näherungspolynome der Wegkorrekturfunktion 3.19

Korrektur des elastischen Verformungsanteils der Probe

Zusätzlich zur erläuterten Setzweg- und Maschinenkorrektur muss bei Versuchen, bei denen es zu einer schnellen Änderung der Kraft kommt (etwa bei Relaxationsversuchen), eine Korrektur des elastischen Anteils der Gesamtdehnung der Probe erfolgen. Im Relaxationsversuch wird die erreichte Gesamtverformung konstant gehalten. Die Verformung ist während der Relaxation theoretisch also insgesamt null, und es gilt (nach Formel 3.9 und analog Gl. 3.10):

$$\gamma_{plast.} = \gamma_{ges.} - \gamma_{elast.} . \quad (3.20)$$

Der elastische Anteil $\gamma_{elast.}$ der Lotmatrix führt bei Kraftrelaxation durch „Rückfedern“ zu einer Verringerung der Gesamtverformung. Diese Verringerung lässt sich mit dem Schermodul G aus der Scherspannung errechnen:

$$\gamma_{elast.} = -\frac{1}{G} \tau = -\frac{1}{G} \frac{F}{2L(H - \delta_{korrr.})} . \quad (3.21)$$

Die Scherspannung ergibt sich aus der gemessenen Kraft nach Formel 3.8. Der benötigte Schermodul G für Silber kann nach Frost und Ashby [89] mit

$$G = G_{RT} \left\{ \left[1 + \left(\frac{(T - 300)}{1234K} \right) \right] (-0,54) \right\} \quad (3.22)$$

berechnet werden. Dabei wird G_{RT} mit 26,4 GPa angesetzt. Der plastische Verformungsanteil lässt sich nun folglich durch Subtrahieren des elastischen Anteils von der Gesamtverformung (siehe Gl. 3.9 und 3.20) berechnen mit

$$\gamma_{plast.} = \frac{\delta_{kor.}}{d_L} - \frac{1}{G} \frac{F}{2L(H - \delta_{kor.})} . \quad (3.23)$$

Zeitliche Drift bei sehr kleinen Verformungsraten

Eine Einschränkung existiert bei Zeitstandversuchen mit kleinen Spannungen und auch bei Versuchen mit sehr geringen Verformungsraten, da es hier bei der Wegmessung zu unkontrollierbaren Ratenmessfehlern von bis zu $1 \frac{\mu m}{h}$ kommen kann. Sehr niedrige Verformungsraten (Grenze: $\approx 10^{-5} \text{ 1/s}$) konnten mit den verwendeten Universalprüfmaschinen nicht ausreichend genau erfasst werden.

3.4 Thermoschockbehandlung

Die Fähigkeit, schnellen Temperaturwechseln zu widerstehen, stellt eine weitere grundsätzliche Voraussetzung dar, die für den automobilen Einsatz erfüllt sein muss. Um die Auswirkungen schneller Aufheiz- und Abkühlvorgänge auf den Werkstoffverbund der Fügeverbindung zu untersuchen, wurden Proben unterschiedlicher Fügevarianten mit einer Probenlanze in einen 800°C heißen Ofen eingeführt. Sobald die Probentemperatur 800°C erreichte (Messung

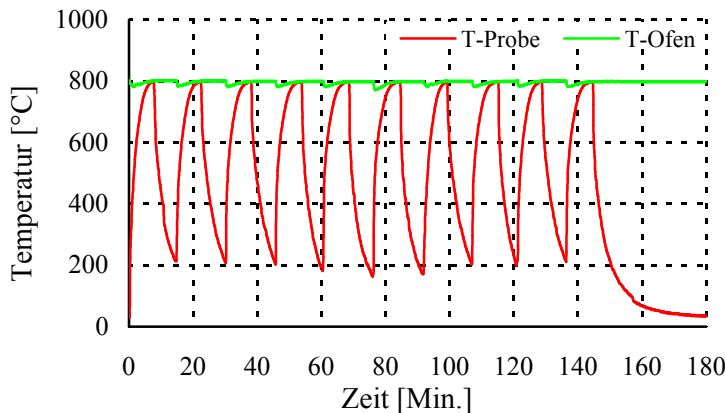


Abbildung 3.10: Typischer Temperaturgang bei Thermoschockversuchen: Anfahren aus dem Wochenendzyklus, neun Standard-Zyklen und Abkühlen in den Wochenendzyklus

mittels Thermoelementen des Typs K zwischen der jeweiligen Probe und der Probenlanze), wurden die Proben aus dem Ofen entfernt, an stehender Luft bis 200°C abgekühlt und anschließend wieder in den Ofen eingebracht. Diese Prozedur wurde - mit Abkühlung bis 200°C (Standard-Zyklus) - jeweils 9 mal wiederholt. Die letzte Abkühlung jeder Zyklusreihe erfolgte jeweils bis Raumtemperatur (Wochenend-Zyklus). So ergibt sich das in Abb. 3.10 dargestellte Temperaturprofil des Versuchsverlaufs.

Die Aufheiz- und Abkühlvorgänge in den Standardzyklen benötigten nahezu gleiche Zeiträume (ca. 7 Minuten). Dies entspricht einer Temperaturrate von etwa $85 \frac{K}{min}$. Die Aufheizdauer von Raumtemperatur auf 800°C betrug etwa $8 \frac{1}{2}$ Minuten, was einer Temperaturrate von 90

$\frac{K}{min}$ gleichkommt. Das Abkühlen von 800°C auf Raumtemperatur nahm dagegen typischerweise etwa 30 Minuten in Anspruch.

Nach den Zyklen wurde die Schichthaftung der thermoschockbehandelten Fügungen mit der in Kap. 3.1 beschriebenen Methode untersucht.

3.5 Versuchsmaterialien

3.5.1 Lote

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung von RAB-Loten mit 8 mol-% CuO-Anteil in verschiedenen Konsistenzen sowie auf CuO-freie „Reinsilberlote“.

LPT8-Paste (Ag8CuO0,5TiH₂)

Das Standardlot für das Einlöten von SOFCs in die Fensterbleche der Kassetten des in Kap. 2.3 beschriebenen Leichtbau-Designs enthält neben 8 mol-% CuO außerdem einen Zuschlag von 0,5 mol-% TiH₂. Titanhydrid reagiert bei Temperaturen über 400°C mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu TiO₂ ab [118]. Dieses tritt mit der Elektrolytoberfläche in Wechselwirkung. Die von Colomer [119] beschriebene ZrTiO₄-Bildung scheint nach Tsoga [120] die Benetzung von Metallschmelzen, so auch der Silberschmelze von RAB-Loten [84], zu verbessern.

Das Lot enthielt in Pastenform einen Feststoffanteil von 60 Gewichtsprozent und wird nachfolgend mit LPT8 (für: Lötpaste, TiH₂-haltig, 8 mol-% CuO) bezeichnet.

Im Prototypenbau, wie auch in einer später geplanten Großserienfertigung, sind Pasten vorteilhaft, da sie automatisiert per Dosierroboter oder Siebdruck verarbeitet werden können. Für die Probenherstellung hat sich allerdings aufgrund der Probengeometrien und der mehrschichtigen Aufbauten in Vorversuchen ein Schablonendruckverfahren als zweckmäßiger erwiesen.

Als eindeutiger Nachteil der verwendeten Lotpasten hat sich die Trennung der Lotbestandteile aufgrund der Dichteunterschiede erwiesen. Kupferoxid und Titanhydrid schwimmen aufgrund ihrer niedrigeren Dichten von $\rho_{CuO} = 6,45 \frac{g}{cm^3}$ [82] und $\rho_{TiH_2} = 3,91 \frac{g}{cm^3}$ [121] auf dem Hauptbestandteil der Paste, Silber der Dichte $\rho_{Ag} = 10,5 \frac{g}{cm^3}$ [122], auf. Dies kann zu Ungleichverteilungen der Reaktivelemente führen und so das Lötresultat negativ beeinflussen. Als weitere Nachteile wären der Binderausbrand sowie die Wasserdampfentstehung beim Verbrennen des der Paste zugesetzten TiH₂ zu nennen. Beide Faktoren können zur Bildung zusätzlicher Poren führen.

LF8-Folie (Ag8CuO)

Aufgrund der zuvor erläuterten Nachteile von Lotpasten wurde durch galvanisches Verkupfern von Silberfolie (Reinheit 99,99 %, Lieferant: Fa. Heimerle & Meule, Pforzheim) eine Lotfolie der Zusammensetzung Ag8CuO hergestellt, die im Folgenden mit „LF8“ (für: Lötfolie, 8 mol-% CuO) bezeichnet wird. Mit dieser Folie konnte eine homogenere Verteilung des CuO, wie auch bessere Reproduzierbarkeit der aufgetragenen Lotmenge, erreicht werden. Außerdem sind dickere Fügungen darstellbar. Während bei Pastenloten nur mit mehrmaligem Bedrucken Fügedicken von mehr als 40 µm möglich waren, konnten diese mit nur einer Folienlage verwirklicht werden. Hauptanliegen bei der Verwendung der Folien war allerdings die Eliminierung des Binderausbrands als möglicher Ursache für Porenbildung und Verbesserung der Reproduzierbarkeit der aufgetragenen Lotmenge. Dem Fügesystem wurde kein TiH₂ beigegeben, um die möglicherweise schädliche Oberflächenveränderung der Elektrolytschicht zu vermeiden.

Im Vergleich zu den Pastenloten sollte zudem ergründet werden, ob die TiH_2 -Beigabe einen messbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Fügung hat.

LFV-Folie (Reinsilber 99,99 %)

Die mangelnde thermodynamische Stabilität von CuO und kupferhaltigen Mischoxiden in reduzierenden Atmosphären (in Kap. 2.6.2 beschrieben) und die damit verbundene potentielle Alterung im Stackbetrieb führte zu der Überlegung „etablierten“ (kupferoxidhaltigen) RAB-Fügungen als Referenz kupferoxidfreie Reinsilberfügungen gegenüberzustellen. Zu diesem Zweck wurde die zur Herstellung des Folienlotes LF8 verwendete Reinsilberfolie ohne vorherige Galvanisierung eingesetzt. Das Vergleichslot erhält im Folgenden die Bezeichnung „LFV“ (für: Vergleichslötfolie). Einen weiteren Vorteil, so sich mit reinem Silber mechanisch stabile Fügungen herstellen lassen, sollte die erreichbare Verminderung der Sprödphasenbildung an der Stahloberfläche sein. Das Fehlen des benetzungsverbessernden Kupferoxids lässt allerdings auch nachteilige Effekte vermuten. So sollte die Spreitung von Reinsilberschmelzen (unkontrollierbares Ausbreiten der Schmelze auf den zu fügenden Oberflächen) im Vergleich zu CuO -haltigen Schmelzen schwerer beherrschbar sein.

3.5.2 Fügepartner

CroFer22APU

Bei der Legierung CroFer22APU handelt es sich um einen ferritischen Edelstahl mit 22 % Chromgehalt und Zusätzen der Reaktivelemente Mn und La, die ein spezielles Oxidationsverhalten in SOFC-relevanten Atmosphären bewirken. Der Stahl bildet elektrisch leitfähige und gleichzeitig die Chromverdampfung aus dem Interkonnektor verringernde Chromoxide und Chrommanganspinelle [123, 124]. Die Legierung weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{CroFer22APU}} = 12 \frac{\mu\text{m}}{\text{K}}$ [103] auf, wurde am Institut für Energieforschung (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich speziell für den SOFC-Einsatz entwickelt und wird von der Firma ThyssenKrupp VDM hergestellt und vertrieben.

Da die Dünnblechteile des Stackaufbaus mittels Tiefziehen hergestellt werden, weisen sie eigenspannungsbedingte Verformungen auf, die das Verlöten und spätere Laserschweißen erschweren. Deshalb werden Gehäuseteile vor dem Einlöten der Zelle geglüht. Derzeit erfolgt dies im Hochvakuum, um die Oxidation der Bauteile zu vermeiden. Vakuumprozesse erscheinen für eine spätere Serienproduktion aber als zu teuer und aufwendig. Zudem könnte sich die Vakuumbehandlung als potentiell schädlich für den Stahl erweisen (Abdampfen der Reaktivelemente). Vorversuche haben die grundsätzliche Eignung der RAB-Lotsysteme zum Fügen auch oxidierteter Metalloberflächen gezeigt. Beim Löten mit RAB-Loten kommt es außerdem aufgrund der Reaktion des Kupferoxids mit der Stahloberfläche zur Veränderung des Oxidationsverhaltens der Legierung.

So wurde im Rahmen der bruchmechanischen Untersuchung der Stahl in zwei unterschiedlichen Varianten verwendet, nämlich

- unbehandelt - also mit blanker, oxidfreier, wie gewalzter - Oberfläche und
- im zweiten Falle mit einer durch Voroxidation gebildeten, den Grundwerkstoff vor dem Angriff durch die Lotschmelze schützenden Oxidschicht.

Nach 100 Stunden bei 800°C beträgt bei einer Materialstärke von 2 mm die Massenzunahme von CroFer22APU nach Huczowski et al. [125] etwa $0,6 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Mit der Dichte von Chromoxid ($\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \approx 5,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [126]) errechnet sich die Dicke der durch die Voroxidation erzeugten Oxidschicht an der Stahloberfläche zu etwa 1 - 1,2 Mikrometer.

Die Dauer der Voroxidation (100 h) stellt einen Kompromiss aus technischer Notwendigkeit - es sollte sicher eine ausreichend dicke und geschlossene Oxidschicht erreicht werden - und wirtschaftlichen Erwägungen dar. Höhere Priorität besaß allerdings die technische Notwendigkeit. Die Dauer der Oxidationsbehandlung ist so als erster Fingerzeig, keinesfalls aber als „Ultima Ratio“ zu verstehen und kann gegebenenfalls nach vorheriger Untersuchung verkürzt werden.

Fügungen gegen voroxidierten CroFer22APU erhalten im Folgenden den Zusatz „_v“ im Namenskürzel.

Keramische Fügepartner

Für alle Hochtemperaturversuche wurden beidseitig mit Elektrolyt beschichtete Anodensubstrate (siehe Kap. 2.3.2) verwendet. Der Standardwerkstoff für die Elektrolytschicht der SOFC ist mit 8 mol-% Yttrium dotiertes Zirkondioxid. Die zu fügenden Elektrolytoberflächen weisen eine typische Oberflächenrauigkeit von $R_a = 0,8 - 1,1 \mu\text{m}$ auf, die Dicke der Schicht beträgt 8 - 10 Mikrometer.

Da sich aber die SOFC bei der Untersuchung der Raumtemperaturschichthaftung als limitierender Faktor herausstellte (siehe Kap. 3.1.3), wurden bei diesen Proben gesinterte TZ3Y-Folien (TZ3Y: mit 3 mol-% Yttrium dotiertes, tetragonales Zirkondioxid) verwendet. Die Rauigkeit ($R_a = 0,7 - 0,9 \mu\text{m}$) war mit der der SOFC-Elektrolytoberfläche vergleichbar.

3.5.3 Übersicht der untersuchten Fügevarianten

Tabelle 3.3 ist ein zusammenfassender Überblick der untersuchten Fügevarianten zu entnehmen:

Variante:	Lot:	MF:	Versuch:	Temp. [°C]	KF:
LPT8	Ag8CuO0,5TiH ₂	CF22	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y, 8YSZ 8YSZ
LPT8_v	Ag8CuO0,5TiH ₂	CF22_v	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y 8YSZ
LF8	Ag8CuO	CF22	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y, 8YSZ 8YSZ
LF8_v	Ag8CuO	CF22_v	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y 8YSZ
LFV	Ag99,99	CF22	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y 8YSZ
LFV_v	Ag99,99	CF22_v	C DS	RT 550, 675, 800	TZ3Y 8YSZ

Tabelle 3.3: Überblick der untersuchten Fügevarianten

Zur Erläuterung:

- Spalte „Lot“: alle Angaben in mol-%
- Spalte „MF“: Zustand des metallischen Fügepartners (CF22 = blank, CF22_v = voroxidiert)
- Spalte „Versuch“: C = Schichthaftung im Charalambides-Versuch, DS = Doppelscher-versuch

- Spalte „KF“: Art des keramischen Fügepartners (TZ3Y = gesinterte Folie, 8YSZ = doppelseitig mit Elektroytschicht versehenes SOFC-Anodensubstrat)

3.6 Lötverfahren

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit besprochene Fügungen wurden an Normalatmosphäre ($p_{O_2} = 0,21$ bar) in einer fünfseitig beheizten Dreizonen-Ofenanlange vom Typ KS-80 S der Fa. Linn High Therm, Eschenfelden, prozessiert.

3.6.1 Temperaturprogramm

Das Temperaturprogramm des Fügeprozesses orientierte sich an dem der Herstellung realer Versuchsstacks und gliederte sich in folgende Abschnitte:

1. Segment: Heizen mit $5 \frac{K}{min}$ bis $300^{\circ}C$
2. Segment: 30 Minuten Halten zum Binderausbrand bei Lötpasten [127] und Temperaturangleich der Ofenzonen
3. Segment: Heizen mit $5 \frac{K}{min}$ bis $500^{\circ}C$
4. Segment: 30 Minuten Halten zum Oxidieren des Kupfers bei Lötfolien sowie Angleich der Ofenzonen
5. Segment: Heizen mit $3 \frac{K}{min}$ bis $1000^{\circ}C$ Fügetemperatur
6. Segment: 5 Minuten Halten
7. Segment: Abkühlen (bis $700^{\circ}C$ geführt mit $10 \frac{K}{min}$)

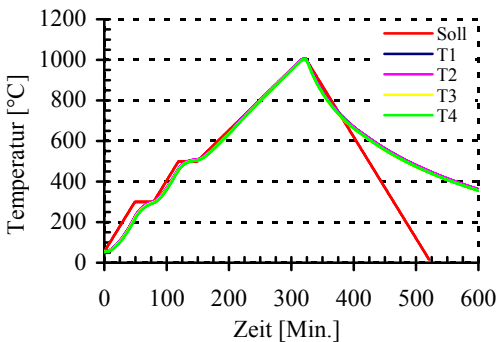


Abbildung 3.11: Temperaturprogramm für RAB-Lote

Das Abkühlen unter $700^{\circ}C$ konnte nicht mehr temperaturgeregt erfolgen, da die Ofenanlage nicht über eine dafür notwendige Schnellkühleinrichtung verfügte. Über insgesamt 23 für die Probenherstellung benötigte Ofenläufe musste die Ofenprogrammierung nur zweimal korrigiert werden. Die Maximalabweichung in den Temperaturgängen der insgesamt 227 Proben lag bei $\pm 2^{\circ}C$.

Die Probentemperaturen wurden mit Thermoelementen des Typs K in den Lötwerkzeugen kontrolliert. Jedes Lötwerkzeug kann, abhängig von der Art der Probe, bis zu 4 Proben aufnehmen. Auf dem Ofentisch finden maximal 4 Lötwerkzeuge Platz. Der Vergleich des Soll-Temperaturprofils mit den Ist-Temperaturprofilen in Abb. 3.11 zeigt nur geringe Abweichungen des tatsächlich realisierten Temperaturgangs der Proben von den Vorgabewerten. Die Toleranzen sind durch die Trägheit des Ofens selbst wie auch die Massen der Lötwerkzeuge, des Tisches auf dem die Werkzeuge im Ofen positioniert werden und der Proben selbst bedingt.

3.6.2 Werkzeuge

Bei der Vorbereitung und Herstellung aufwendiger Verbundproben mit bis zu fünf Schichten ist große Sorgfalt notwendig. Den beim Löten verwendeten Werkzeugen kommt dabei besonderes Augenmerk zu. Es wurden spezielle zweiteilige Lötwerkzeuge entwickelt (Abb. 3.12). In die Unter- und Oberteile sind Vertiefungen eingearbeitet, in denen die metallischen Einzelteile der Proben mit Sekundenkleber fixiert werden. Der Kleber verhindert ein Verrutschen der Metallteile bei der Probenvorbereitung. Zwischen die Metallteile werden die Lotschichten und die keramischen Fügepartner eingebracht. Ober- und Unterteile der Lötwerkzeuge werden mit Aluminiumoxidstiften gegeneinander geführt. Ohne diese seitliche Begrenzung schwimmen die Oberteile auf der Lotschmelze auf, die Einzellagen der Proben verschieben sich gegeneinander und die fertigen Proben werden unbrauchbar für die mechanische Charakterisierung. Die Unterteile der Lötwerkzeuge sind mit Durchgangsbohrungen für die Thermoelemente zur Probentemperaturüberwachung versehen.

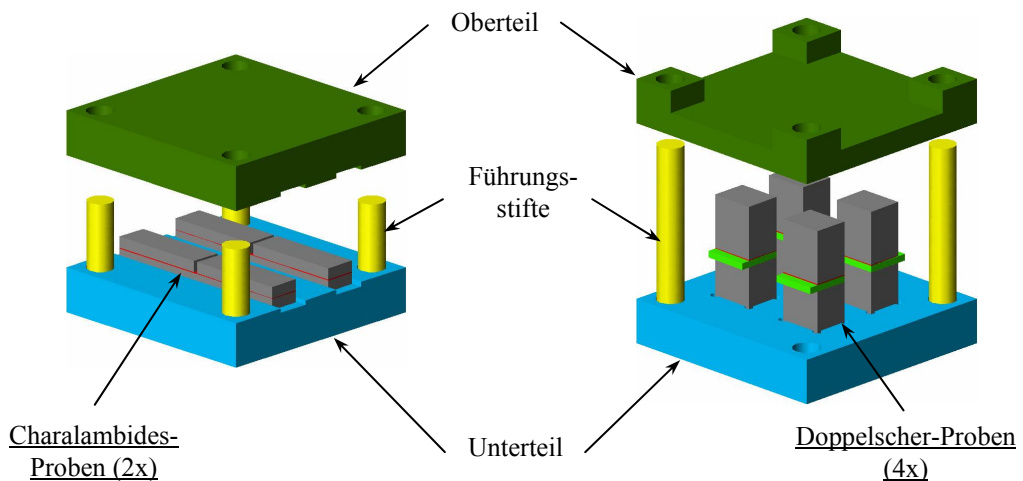


Abbildung 3.12: Schematische Zeichnung der Lötwerkzeuge

Die Masse der Lötwerkzeuge für die unterschiedlichen Probenarten ist so abgestimmt, dass die Flächenbelastung beim Löten der bei der Herstellung realer Stackbauteile von $30 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ entspricht. So werden bei den unterschiedlichen Modellfügungen untereinander wie auch mit der Prototypenfertigung vergleichbare Lotschichtdicken erreicht.

Die Lötwerkzeuge sind aus einem aluminiumoxidbildenden Spezialstahl (Handelsbezeichnung „Thermax“, Werkstoffnummer: 1.4742) mit sehr niedriger Oxidationsrate gefertigt. Trotzdem musste in den Führungen eine Toleranz von $\pm 0,1$ mm gewährleistet werden, um ein Verkanten des Oberteils beim Absetzen sicher zu vermeiden. Zusammen mit der Dickentoleranz der Al_2O_3 -Stäbe von $\pm 0,05$ mm kann sich das Oberteil maximal um 0,3 mm gegenüber dem Unterteil verschieben.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mode I - Belastung bei Raumtemperatur

Für den Einsatz im SOFC-Stack ist das mechanische Gesamtverhalten des Verbundes aus SOFC, Fügung und metallischem Zellrahmen (Fensterblech) entscheidend. Zielsetzung der Arbeit war, neben der Ermittlung von mechanischen Kennwerten der Fügung, vor allem auch eine Einordnung der Ergebnisse und die Beurteilung ihrer Bedeutung für das Fügeverbundsystem vorzunehmen.

4.1.1 Versagen des Anodensubstrats der SOFC

In Vorversuchen stellte sich die Risszähigkeit des Anodensubstrats der als keramischer Fügepartner verwendeten ESE (Elektrolytschicht/Anodensubstrat/Elektrolytschicht) - Einheit als limitierender Faktor heraus.

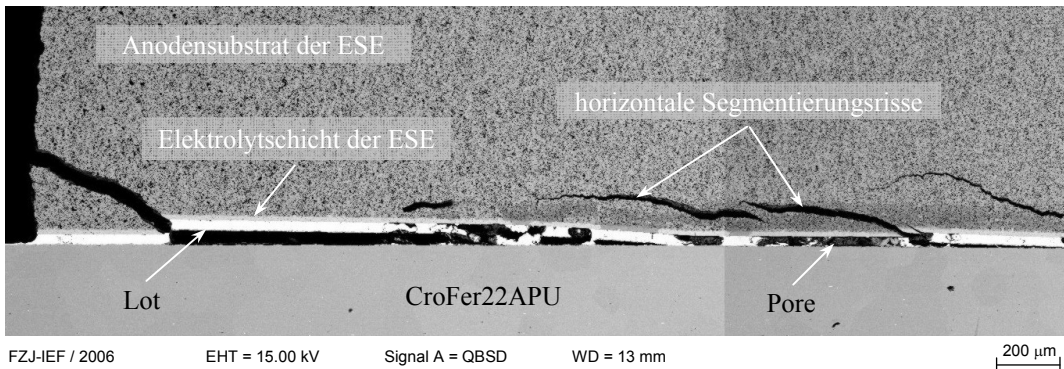


Abbildung 4.1: Konkurrierendes Risswachstum im keramischen Fügepartner (ESE) und an der Lot/Stahl-Grenzfläche (CF22 / LPT8 / 8YSZ)

In Abb. 4.1 ist erkennbar, dass der Riss im Anodensubstrat entstand und sich teils im porösen Anodensubstrat, teils an der Lot/Stahl-Grenzfläche fortpflanzte, obwohl er durch die Geometrie von Probe und Lasteinleitung an der Lot/Stahl-Grenzfläche verlaufen sollte. Die Risszähigkeit der ESE reicht also nicht aus, um die Rissausbreitung zuverlässig in der Fügung erfolgen zu lassen. Da der Riss an der Elektrolyt/Lot-Grenzfläche die duktile Lotmatrix anscheinend nicht ohne höheren Energieaufwand überwinden kann, kommt er zum Stehen

oder läuft im Anodensubstrat der ESE weiter. Dieser Mechanismus ist unabhängig von der Auswahl des Lotes. Anhand der gemessenen Bruchenergien von $G_{SS} = 20 - 40 \frac{J}{m^2}$ und dem E-Modul der SOFC von 100 GPa können nach [128]

$$K_{Ic} = \sqrt{G_{SS}E} \quad (4.1)$$

linear elastische Risszähigkeitswerte für die SOFC von $K_{Ic,SOFC} = 1,4 - 2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ errechnet werden.

4.1.2 Mikrostruktur und Schadensmechanismen der Fügungen im Herstellungszustand

Abb. 4.2 zeigt die schematische Mikrostruktur einer silberbasierten Fügeverbindung zwischen dem metallischen Fensterblech (CroFer22APU) und der Elektrolytschicht der SOFC (8YSZ).

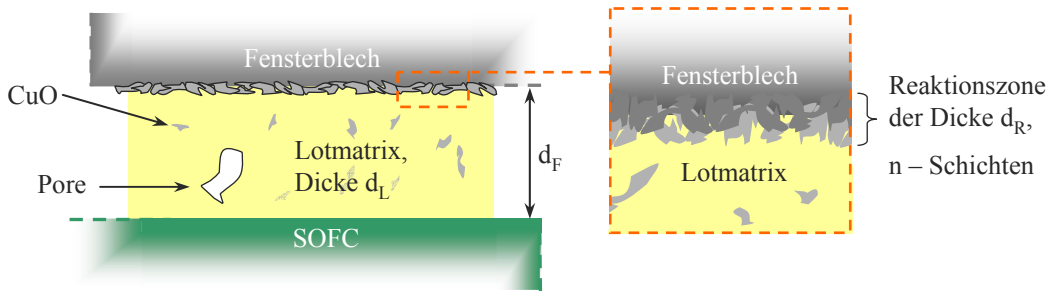


Abbildung 4.2: Schematische Mikrostruktur einer RAB-Fügung im Herstellungszustand

Die Dicke (d_F) im realen SOFC-Stack eingesetzter Pastenfügungen liegt durch Toleranzen in den Bauteilen bedingt typischerweise zwischen 20 und 50 Mikrometern. Bei allen getesteten silberbasierten Lötten verändert sich im Lötprozess das Oxidationsverhalten des Stahls. Die typische Duplexschicht aus Chromoxid und Chrom-Mangan-Spinell [125, 129] kommt nicht zustande, da sich an der Lot/Stahl-Grenzfläche eine mehrlagige Reaktionszone mit je nach Lotvariante variierender Dicke (d_R) von 2 - 20 Mikrometern bildet. Alle Fügevarianten weisen mehr oder minder stark ausgeprägte Poren- und Lunkerbildung in der metallischen Lotmatrix auf.

Da es sich bei den Reaktionsprodukten zwischen Lot und Stahl um oxidische Phasen handelt, ist ein signifikanter Einfluss dieser spröden Reaktionsschichten auf die mechanische Stabilität der Fügung, vor allem im thermozyklischen Betrieb, zu erwarten.

Im Folgenden werden zunächst die ermittelten Schadensmechanismen und Bruchenergien von Fügungen mit

- LPT8 (Lötpaste Ag8CuO0,5TiH_2 ; im Stackbau eingesetzt),
- LF8 (Lotfolie Ag8CuO) sowie
- LFV (Lotfolie, Ag Reinheit: 99,99 %)

gegenübergestellt. Die Ergebnisse beziehen sich jeweils auf vor dem Löten blanken Cro-Fer22APU.

Ob das veränderte Oxidationsverhalten des Stahls Auswirkungen auf die Haltbarkeit des Stahls oder der Fügung hat, konnte nicht vorausgesagt werden. Obwohl sich im Stackbetrieb über 5000 Stunden keine nachteiligen Auswirkungen zeigten, wurde in einer weiteren Probenvariante der Stahl vor dem Löten nach der in Kap. 3.5.2 beschriebenen Methode behandelt, um die Schutzwirkung der erzeugten Oxidschicht gegen den Angriff der unterschiedlichen Lot-schmelzen und auch deren eventuelle Auswirkung auf die Dauerhaltbarkeit untersuchen zu können.

CuO-haltige Lote: LPT8 und LF8

- Ag₈CuO_{0,5}TiH₂ (LPT8) - Paste

LPT8-Pastenlotfügungen zwischen TZ3Y-Folien und CroFer22APU weisen charakteristische Reaktionsschichten zwischen Lot und Stahl auf, die das Versagen der Verbindungen bestimmen. Die typischen Rissverläufe pastengelöteter Fügungen zwischen CroFer22APU (a) sowie voroxidiertem CroFer22APU (b) und TZ3Y-Folien sind in Abbildung 4.3 zu sehen.

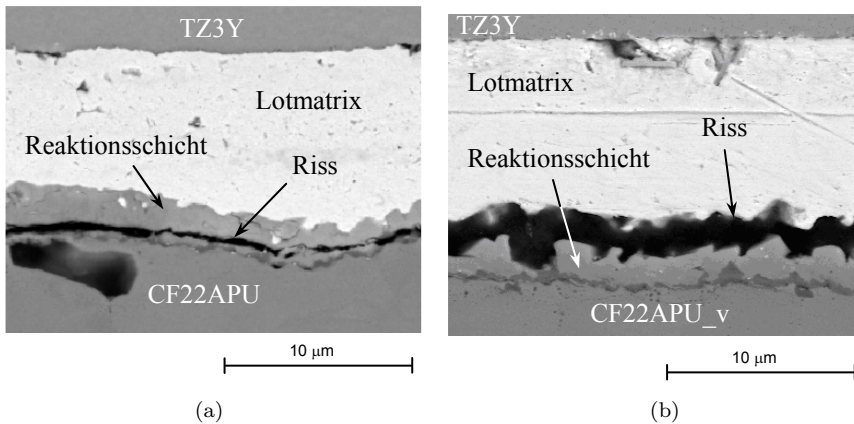


Abbildung 4.3: Typische Rissverläufe in LPT8-Fügungen von TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)

Bei beiden Varianten entstehen an der Lot/Stahl-Grenzfläche silberhaltige Cr/Cu-Mischoxide. Die Reaktionszonen sind nahezu frei von Eisen, weisen aber signifikante Mangan-Anteile auf (3 - 4 at.-%). Auf blankem Stahl entsteht in silberhaltigen Oxidschichten eine Schichtung bezüglich Kupfer und Mangan: Einer direkt am Stahl anhaftenden Ag/Cu/Cr/Mn-Mischoxidschicht mit niedrigem Kupfergehalt (≈ 10 at.-%) folgt eine Ag/Cu/Cr-Mischoxidschicht. Diese ist nahezu frei von Mangan und enthält im Vergleich zur darunter liegenden Schicht mehr Kupfer (≈ 25 at.-%). Der Riss verläuft typischerweise zwischen diesen beiden Schichten unterschiedlichen Kupfergehalts.

Auf vorbehandelten Stahloberflächen tritt dieses Schichtungsphänomen nicht auf. Die Zusammensetzung ist homogener. Bei voroxidiertem Stahl löst sich die Lotmatrix von der Oxidschicht ab. Die schematische Darstellung beider Fügevarianten in Abb. 4.4a und b verdeutlicht die unterschiedlichen Mikrostrukturen und Schadensmechanismen, die auch Einfluß auf die ermittelten Bruchenergien haben.

Zwischen beiden Substratvarianten bestehen Gemeinsamkeiten bezüglich der Verteilung des Kupferoxids. In der Silbermatrix des Lotes liegen nur vereinzelte CuO-Ausscheidungen vor. Das CuO reagiert augenscheinlich nahezu komplett an der Grenzfläche zum Stahl ab.

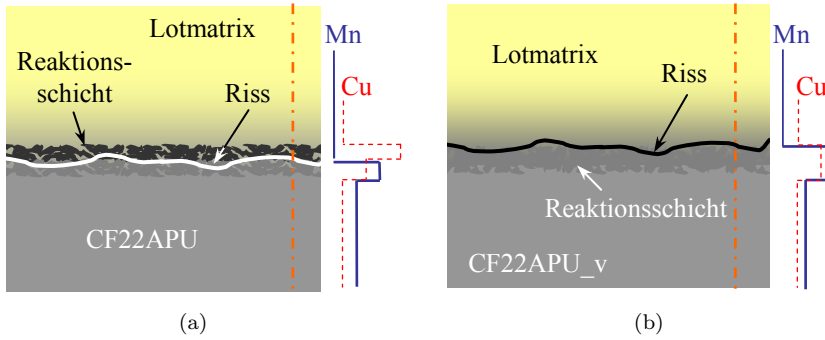


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LPT8-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)

Nur vereinzelt kommt es zur Bildung von Ausscheidungen in der Lotmatrix. Inhomogene Verteilung des Kupferoxids aufgrund der dichtebedingten Entmischung der Pastenkomponenten (in Kap. 3.5.1 erläutert) könnte die variierende chemische Zusammensetzung der Reaktionsschicht erklären. Damit ist auch davon auszugehen, dass es bezogen auf die zu belotende Fläche, stellenweise zu einer Unterdotierung der Stahloberfläche mit Kupferoxid kommen kann. Mit einer bezogen auf die Fügefläche höheren Kupferoxidgehalt (wie etwa bei LF8-Fügungen, siehe im folgenden Abschnitt) ist bei weitem höhere Schichthaftung zu erzielen. Offensichtlich ist der Zusammenhang zwischen CuO-Gehalt des Lotes und erreichbarer Schichthaftung bei praxisnahen Fügungen komplexer als bisher in der Literatur berichtet [12, 22, 52, 130].

Zwischen dem titanhaltigen Lot und der TZ3Y-Oberfläche kommt es zu einer Reaktion, die etwa 1 - 3 Mikrometer tief (Abb. 4.5) in die Oberfläche der Keramik eindringt. Die Bildung von ZrTiO_4 [119] kann nach Skarmoutsos et al. [131] den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 8YSZ verringern. Für den Schadensmechanismus spielt diese Veränderung jedoch offensichtlich keine Rolle. Selbst bei Fügungen gegen ESEs (deren Elektrolytschicht nur 8 - 10 μm dick ist) ist kein negativer Einfluss auf die Grenzflächenstabilität zu beobachten.

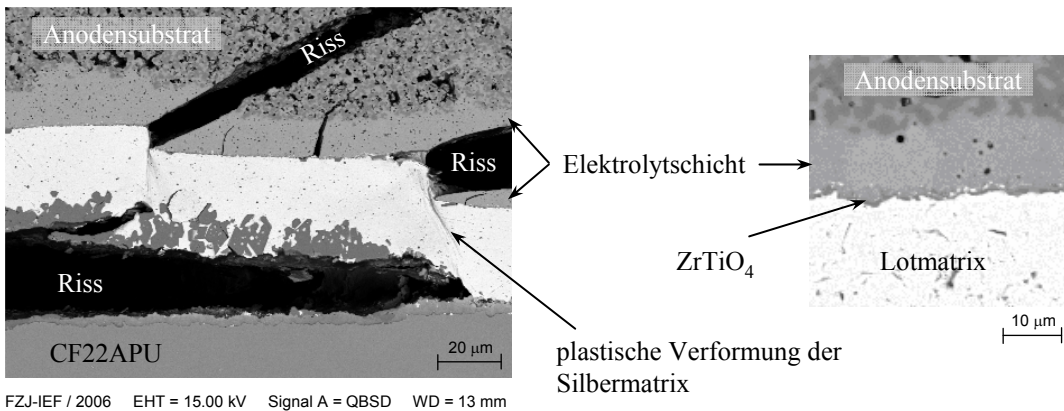


Abbildung 4.5: Titanzirkonatbildung an der Lot/Elektrolytgrenzfläche verursacht keine Delamination

Wie Abb. 4.5 zeigt wechselt der Riss von der Lot/Stahl-Grenzfläche in das Anodensubstrat

der ESE. Die Silbermatrix wird dabei massiv plastisch verformt. Trotzdem kommt es weder zur Delamination an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche noch zum Bruch in der Elektrolytschicht selbst.

Die Bruchenergien der Lötpaste LPT8 gegen blanken und voroxidierten CroFer22APU wurden zu $G_{SS_{LPT8}} = 89 \pm 5 \frac{J}{m^2}$ und $G_{SS_{LPT8,v}} = 61 \pm 8 \frac{J}{m^2}$ ermittelt. Die Vorbehandlung des Stahlsubstrats wirkt sich in diesem Fall also negativ aus.

- Ag8CuO (LF8) - Folie

Mit der titanhydridfreien Lotfolie LF8 konnte die Anzahl und Größe der Poren in den Fügungen signifikant verringert werden. In Pastenschichten kann im Lötprozess schon während des Aufheizens Luft eindringen. Die hohe Oberfläche der Silberpartikel kann dabei große Mengen an Sauerstoff adsorbieren [71]. Der an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff geht in die Schmelze über und führt beim Abkühlen zur Porenbildung (siehe auch Kap. 2.6.1). Folien weisen dagegen weitaus geringere Oberflächen auf. Die Sauerstoffadsorption wie auch die Porenbildung fallen dementsprechend geringer aus. Weitere Faktoren für die Bildung von Poren, die mit der Verwendung von Folien ausgeschlossen werden können, wären der Binderausbrand und die Entstehung von Wasserdampf beim Abreagieren des der Lötpaste zugesetzten Titanhydrids.

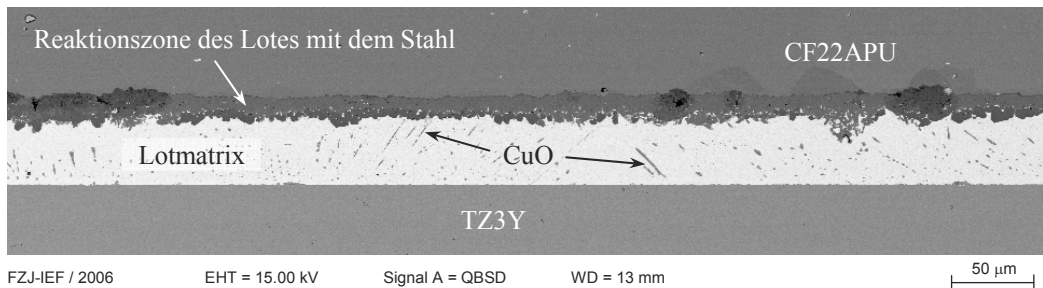


Abbildung 4.6: Übersichtsaufnahme einer CroFer22APU / LF8 / TZ3Y-Fügung

Folienlotfügungen (LF8) weisen stärker ausgeprägte Reaktionszonen mit dem Stahl und häufiger CuO-Ausscheidungen in der Silbermatrix auf (Abb. 4.6).

Die Abbildungen 4.7a und b zeigen vergleichend typische Rissverläufe an der Grenzfläche zwischen Lot und unbehandeltem (a) sowie voroxidiertem (b) CroFer22APU. Bei beiden Varianten bilden sich zwischen Lot und Stahl massive Reaktionsschichten. Bei voroxidiertem Stahloberfläche wirken die Oxidschichten allerdings kompakter und homogener. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsschichtdicke mit der Voroxidation des Stahlsubstrats verringert werden kann. Während die Reaktionsschichten bei unbehandeltem Stahl 15 - 40 Mikrometer Dicke aufweisen, liegt bei voroxidierten Substraten die Schichtdicke mit 10 - 30 Mikrometern niedriger.

Beide Oberflächenvarianten des Stahls weisen in den Reaktionsschichten zum Stahl hin zunehmende Cr-Gehalte auf. Typische Kupfergehalte variieren zwischen 15 und 25 at.-%. Hoch silberhaltige Mischoxidzonen - wie bei LPT8-Fügungen - treten nicht auf. Im obersten Bereich der Reaktionsschicht beträgt der typische Chromanteil 3 - 5 at.-% und steigt bis an die Grenzfläche zum Stahl hin bis ca. 25 at.-% an. Allerdings erscheint die Schichtung bei Verwendung von blanken Stahlsubstraten ausgeprägter als bei voroxidiertem Stahl. Die Zunahme des Cr-Gehalts verläuft bei voroxidiertem Stahl kontinuierlicher. Auch bezüglich ihrer Eisen- und Kupfergehalte weisen Fügungen gegen blanken Stahl ausgeprägte Schichtungen auf. Auch hier sind die Elemente (Fe, Cu) bei voroxidiertem Stahl homogener verteilt. Beide Varianten enthalten an der Oberfläche der Reaktionsschicht Ausscheidungen von CuO. Bei

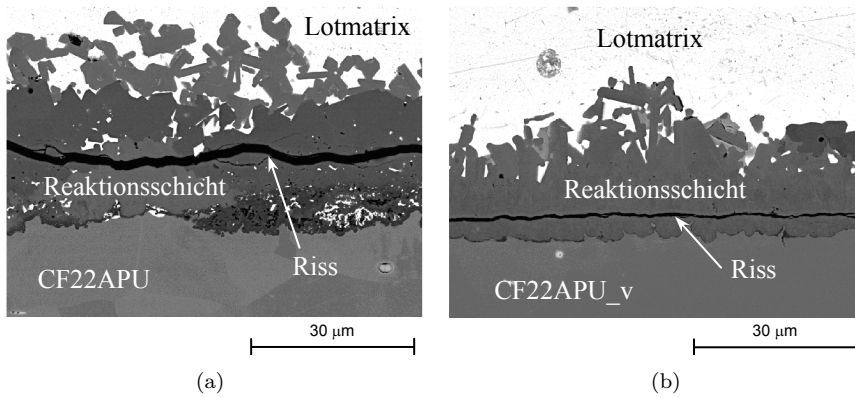


Abbildung 4.7: Typische Rissverläufe in LF8-Fügungen von TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)

blankem Stahl finden sich die CuO- und auch Silberausscheidungen häufiger. Die Reaktionsschichten mit voroxidiertem Stahl enthalten dagegen kaum inselartige Silberausscheidungen (Abb. 4.7a).

Entgegen den in der Literatur [12, 22, 87, 132] dokumentierten Erkenntnissen konnten Anhäufungen von CuO an der Elektrolytoberfläche in praxisnahen Fügungen (Anwesenheit eines metallischen Fügepartners) nur eher zufällig verteilt gefunden werden.

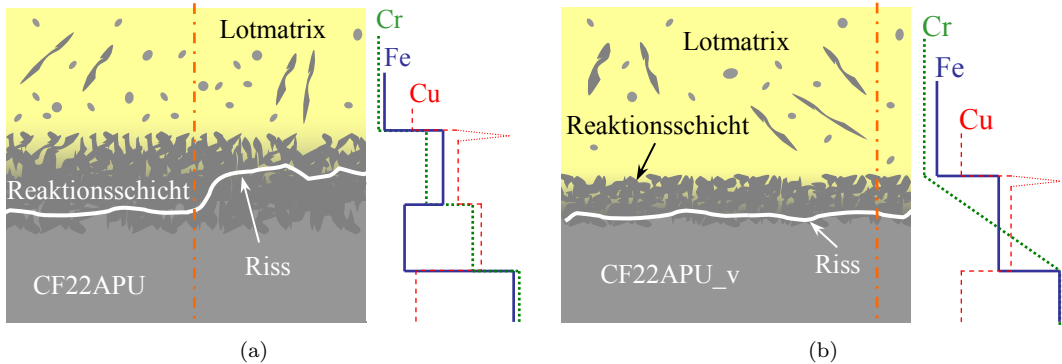


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LF8-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass beim Löten beider Substratvarianten an der Lot/Stahl-Grenzfläche mehrlagige Mischoxide entstehen. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen in ihren Fe, Cu und Cr-Gehalten. Delamination findet unter Zugbelastung bei Raumtemperatur bei allen Proben in diesen Reaktionsschichten statt. Tendenziell verlaufen die Risse in Schichten mit niedrigem Eisenanteil oder an der Grenze zwischen Schichten unterschiedlichen Eisengehalts. Die schematische Darstellung (Abb. 4.8) verdeutlicht die unterschiedlichen Mikrostrukturen und Schadensmechanismen. Auch hier werden die divergierenden Schadensmechanismen in den unterschiedlichen Bruchenergien messbar.

Die Bruchenergien der Folienfügungen (LF8) gegen blanken und voroxidierten CroFer22-APU wurden zu $G_{SS_{LF8}} = 144 \pm 23 \frac{J}{m^2}$ und $G_{SS_{LF8.v}} = 234 \pm 17 \frac{J}{m^2}$ ermittelt. Im Konstrast zu den LPT8-Fügungen bewirkt die Voroxidation des Stahlsubstrats bei den Folienfügungen eine Verbesserung der Schichthaftung.

Reinsilberfügungen

- Ag99,99% (LFV) - Folie

In der Literatur [132] ist die Degradation mechanischer Kennwerte CuO-haltiger RAB-Lote als Folge der Auslagerung bei 750°C in reduzierender Atmosphäre beschrieben. Dabei reduziert der in die Fügung eindiffundierende Wasserstoff das CuO und beim Löten entstandene Kupfermischoxide. Kupfer geht daraufhin in der Silbermatrix in Lösung. Ähnliche Phänomene traten an realen Leichtbau-SOFC-Stacks auf, die über 5000 Stunden bei 800°C betrieben wurden.

Ein einfacher Ansatz der Alterung, die von der CuO-Reduktion in reduzierender Atmosphäre verursacht ist, entgegenzuwirken, ist die Herstellung von Reinsilber-Fügungen.

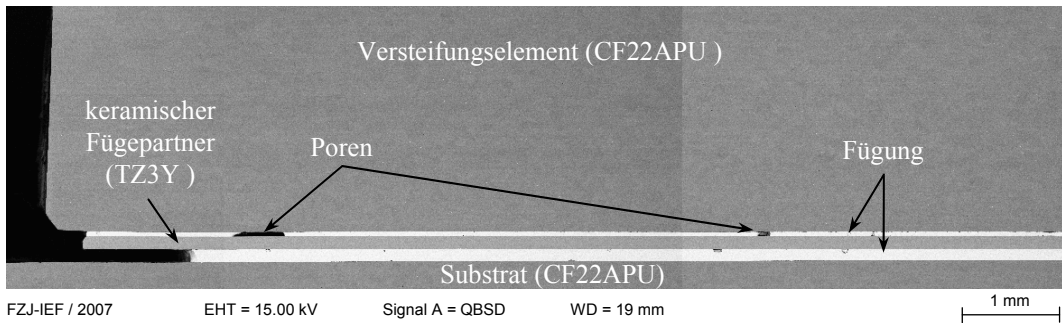


Abbildung 4.9: Übersichtsaufnahme einer Hälfte einer Charalambides-Probe (CF22APU / LFV / TZ3Y / LFV / CF22APU)

Proben für den Charalambides-Versuch ließen sich ohne speziellen Aufwand auch mit reinem Silber herstellen. Dabei ist dafür Sorge zu tragen, dass für den zu verfüllenden Spalt in jedem Falle (auch bei Lotaustritten \approx „Spreitung“, siehe Kap. 3.5.1) ausreichend Silber vorhanden ist. Aus der Fügung austretendes Lot konnte mechanisch entfernt werden, ohne die Proben zu beschädigen. Reinsilberfügungen wiesen die geringste Porenhäufigkeit auf, wie die Übersichtsaufnahme in Abb. 4.9 zeigt. Sollen mit dieser Variante allerdings komplexe Geometrien verwirklicht werden, ist Sorge dafür zu tragen, dass Lotaustritte durch geeignete konstruktive Gestaltung der zu fügenden Bauteile verhindert werden.

Die Mikrostrukturen von Reinsilberfügungen (Abb. 4.10) gegen blanken CroFer22APU (a) und voroxidierten CroFer22APU (b) zeigen keine augenscheinlichen Unterschiede. Bei beiden Varianten bildet sich eine Reaktionszone, die wesentlich dünner ist als bei CuO-haltigen Lotten. Allerdings sind die Oxidschichten unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei voroxidiertem Stahl beträgt die Schichtdicke 1 - 3 μm , bei blankem Stahl 0,5 - 1,5 μm . Nur an der voroxidierten Stahloberfläche bleibt nach dem Löten der CroFer22APU-typische Doppelschichtaufbau ($Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$) erhalten. Bei blanker Stahloberfläche ist keine Schichtung erkennbar.

Interessant sind die Rissverläufe. Bei Lötungen gegen im Ausgangszustand blanken Stahl löst sich die Oxidschicht von der Stahloberfläche. Wird das Stahlsubstrat vor dem Löten einer

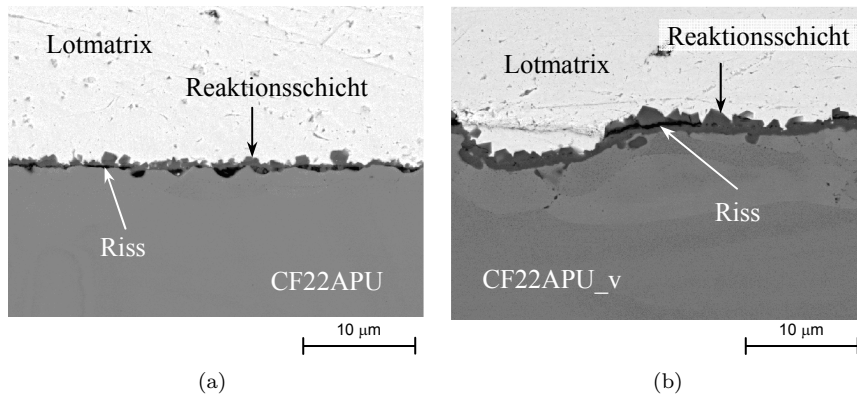


Abbildung 4.10: Typische Rissverläufe in LFV-Fügungen zwischen TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)

Voroxidation unterzogen so verläuft der Riss zwischen der direkt am Stahl anhaftenden Cr_2O_3 -Schicht und der darüber liegenden $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Schicht. In Abb. 4.11 sind die Zusammenhänge wiederum schematisch dargestellt.

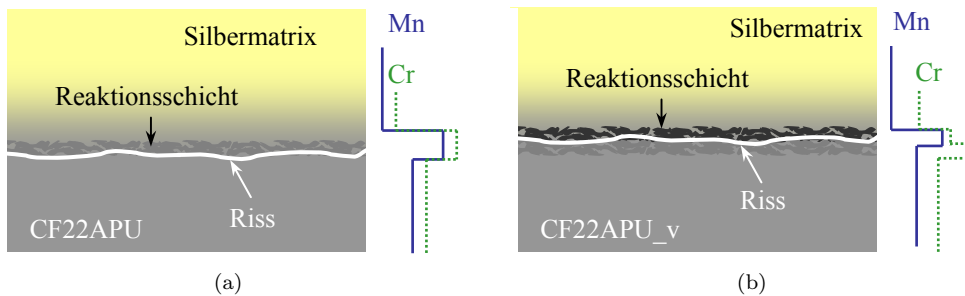


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LFV-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)

Cr/Mn-Spinelle weisen unter SOFC-Betriebsbedingungen (800°C , Luftseite $p\text{O}_2 = 21 \text{ kPa}$ / Brenngasseite $p\text{O}_2 < 10^{-13} \text{ Pa}$) relativ hohe thermodynamische Stabilität auf [86]. Die für CuO-haltige Lotsysteme in der Literatur beschriebenen Alterungsmechanismen sollten also für Reinsilberfügungen nicht oder nur in begrenztem Maße Gültigkeit besitzen. Sollten nicht andere gravierende Alterungsphänomene auftreten, könnten sie eine echte Alternative zu CuO-haltigen RAB-Loten darstellen, zumal sie im frisch gelöteten Zustand mit mehr als $300 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ die höchsten Schichthaftungen auf blankem sowie auf voroxidiertem Stahl erreichen. Eine exakte Bestimmung der Schichthaftung war aufgrund der in Kap. 3.1.5 beschriebenen Limitierung durch die Elastizitätsgrenze des Stahlsubstrats der Probe nicht möglich.

4.1.3 Schichthaftung im Herstellungszustand

Abb. 4.12 gibt einen Überblick über die aus je 6 Proben ermittelten charakteristischen Schichthaftungen der Fügevarianten bei Raumtemperatur im Herstellungszustand. Aufgetragen sind jeweils die im Charalambides-Test ermittelten Bruchenergiewerte.

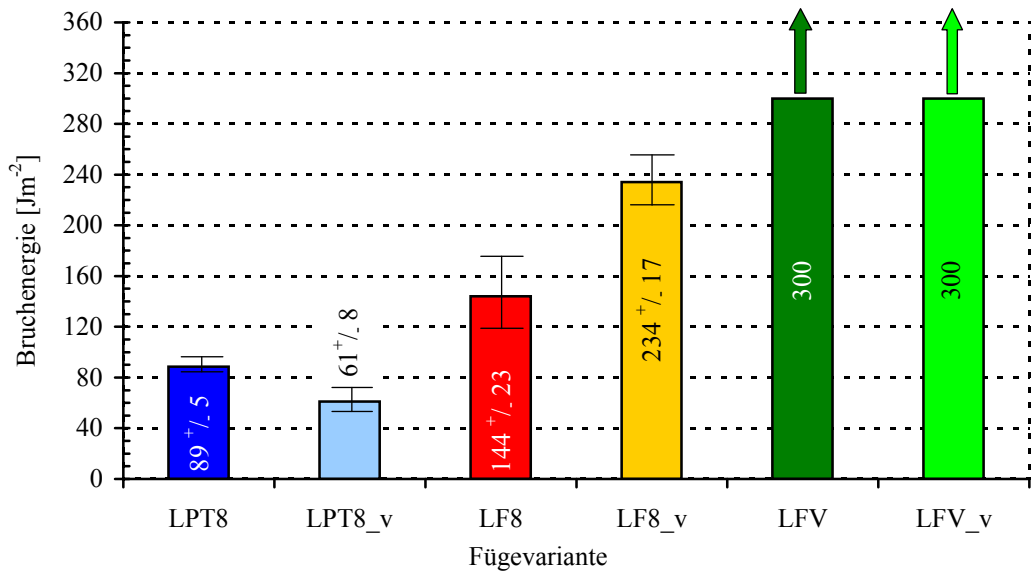


Abbildung 4.12: Schichthaftung im Herstellungszustand

Das Pastenlot LPT8 erreicht auf blankem Stahl eine Bruchenergie von $89 \frac{J}{m^2}$. Auf vor-oxidiertem Stahl liegt die Schichthaftung mit $61 \frac{J}{m^2}$ dagegen etwa 30 % niedriger. Deutlich höhere Werte werden mit der Lötfolie LF8 möglich, da deren charakteristische Schichthaftung bei $144 \frac{J}{m^2}$ liegt. Voroxidieren wirkt sich hier zudem positiv aus. Mit oxidierten Stahlsubstraten können Bruchenergiwerte bis zu $234 \frac{J}{m^2}$ erreicht werden.

Die Haftung beider Reinsilber-Fügevarianten konnte nicht bestimmt werden, da die Fließgrenze des Stahlsubstrats bei allen eingesetzten Probengeometrien überschritten wurde, bevor es zur Delamination der Fügung kam. Die Nachweisgrenze des Versuchs wurde anhand der Fließspannung von CroFer22APU (≈ 240 MPa bei Raumtemperatur) zu $\approx 300 \frac{J}{m^2}$ bestimmt (siehe Kap. 3.1.5). Alle getesteten Reinsilberfügungen gegen blanken sowie auch gegen vor-oxidierten Stahl überschritten diese Grenze. Die Ergebnisse lassen sich mit den mikrostrukturellen Beobachtungen aus Kap. 4.1.2 korrelieren.

Tabelle 4.1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über Lagenanzahl, Dicke der Reaktionszone zwischen Stahl und Lot sowie der erreichbaren Schichthaftung der Fügevarianten. In der Spalte „Riss“ ist der Rissverlauf wiedergegeben:

Variante	n-Lagen	d _R	G _{SS}	Riss
LPT8	2	5-15	89 ± 5	RZ
LPT8_v	1	5-15	61 ± 8	RZ/LM
LF8	2	15-40	144 ± 23	RZ
LF8_v	1	10-30	234 ± 17	S/RZ
LFV	1	0,5-1,5	> 300	S/RZ
LFV_v	2	1-3	> 300	RZ

Tabelle 4.1: Charakteristika der untersuchten Fügeysteme im Herstellungszustand

Zur Erläuterung:

- Spalte „n-Lagen“: Lagenanzahl der Reaktionszone
- Spalte „ d_R “: Dicke der Reaktionszone zwischen Lot und Stahl in μm
- Spalte „ G_{SS} “: erreichbare Schichthaftung in $\frac{J}{m^2}$
- Spalte „Riss“: S = Stahl, RZ = Reaktionszone, LM = Lotmatrix, / = Grenze zwischen...

Als Fazit ist festzuhalten, dass alle silberbasierten Fügesysteme Schichthaftungen jenseits der Bruchenergie der SOFC von $40 \frac{J}{m^2}$ (Kap. 4.1.1) erreichen und somit einen sicheren Betrieb im Stack ermöglichen.

4.1.4 Alterung der Fügung im realen Stackbetrieb

Die Mikrostruktur im realen Stackbetrieb über 5000 Stunden gealterter Fügungen unterscheidet sich in einem Punkt auffallend vom Herstellungszustand. In der Silbermatrix fehlen CuO-Ausscheidungen über weite Bereiche gänzlich. Kupferoxid und kupferhaltige Cr/Fe-Mischoxide liegen gehäuft nur noch nahe der Grenze der Fügung zum Kathodenraum vor (Abb. 4.13).

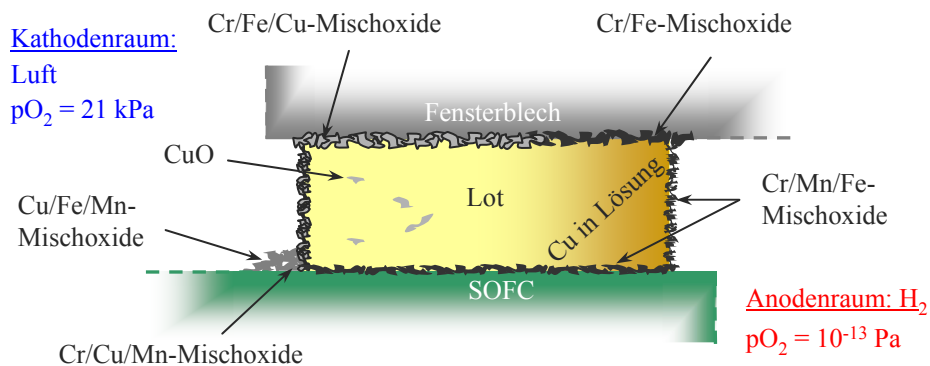


Abbildung 4.13: Schematische Mikrostruktur einer RAB-Fügung nach Stackbetrieb

Silber weist (siehe Kap. 2.6.1) hohe Diffusivität für Wasserstoff auf. Durch im Betrieb in den Fügespalt eindiffundierenden Wasserstoff kann CuO so zu Cu reduziert werden. In der Lotmatrix aber liegt auf der Luftseite der Fügung kein gelöstes Kupfer vor. Wird in der Nähe des Kathodenraums Kupfer oxidiert, so entsteht durch diese Kupfersenke ein Konzentrationsgefälle durch das es zur Diffusion von gelöstem Kupfer in Richtung Kathodenraum kommt. Ein derartiger Mechanismus kann die Anhäufung kupferhaltiger Oxide an der Grenze der Fügung zum Luftraum erklären. Diese Vorstellung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass in der Lotmatrix und dem Stahl des Fensterblechs in der Nähe des Anodenraums gelöstes Kupfer nachweisbar ist.

Auch die Reaktionszone zwischen Lot und Stahl erfährt durch die Alterung Veränderungen ihrer chemischen Zusammensetzung. In den ehemals kupferhaltigen Oxidschichten ist kein Kupfer mehr zu finden. Sie bestehen nun in erster Linie aus Chrom-Mangan- und Chrom-Mangan-Eisen-Mischoxiden. Der Chromgehalt nimmt mit steigender Entfernung vom Stahl ab, der Mangan- und Eisengehalt bleibt dagegen nahezu gleich (siehe auch Kap. 2.6.1).

An der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche sowie der Grenze der Fügung zum Anodenraum entstehen Cr/Mn-Mischoxide mit geringen Eisenanteilen (siehe Abschnitt 2.6.1).

Die Fragen ob und welche Konsequenzen die mikrostrukturellen Veränderungen für das Bruchverhalten und die mechanischen Kennwerte haben wurde anhand thermisch gealterter Modellfügungen untersucht. Hierzu wurden Proben sowohl in Luft als auch in simuliertem Brenngas (Ar, 4 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% H₂O) bei 800°C für jeweils 500 Stunden ausgelagert. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um die Auswirkungen der unterschiedlichen Atmosphären getrennt voneinander beurteilen zu können.

4.1.5 Mikrostruktur und Schadensmechanismen nach Alterung in oxidierender Atmosphäre

CuO-haltige Lote

Obwohl bisher in der Literatur keine wesentliche Auswirkung auf CuO-haltige Fügungen dokumentiert ist, kommt es nach 500-stündiger Auslagerung in Luft bei 800°C zu merklichen Veränderungen. LPT8- und LF8-Fügungen reagieren auch in oxidierender Atmosphäre mit mikrostrukturellen Veränderungen, die sich in ihrer Schichthaftung messbar niederschlagen.

- LPT8 - Paste

Die Mikrostrukturen von LPT8-Pastenfügungen gegen blanken und voroxidierten Stahl nähern sich nach 500 Stunden Alterung an Luft einander an. In der ehemals silberhaltigen Mischoxidzone zwischen Stahl und Lotmatrix ist kein Silber mehr enthalten, dafür aber Eisen.

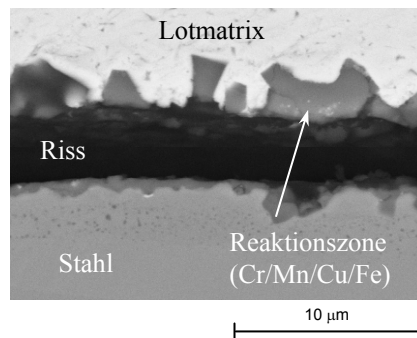


Abbildung 4.14: Typischer Rissverlauf in einer LPT8-Fügung nach 500 h an Luft bei 800°C

Die Schicht setzt sich nun zu etwa 21 % aus Chrom, 10 % aus Kupfer, 7 % aus Mangan und 2 % aus Eisen zusammen (at.-%). Die Schichtung bezüglich Kupfer tritt nicht mehr auf und der Mangan-Gehalt der Reaktionszone hat zugenommen. Der Riss verläuft in der Reaktionszone (Abb. 4.14).

Wie der mikrostrukturelle Aufbau gleicht sich auch die Schichthaftung beider Varianten durch die thermische Behandlung in Luft einander an. Die typischen Bruchenergiegewerte betragen $G_{SS_{LPT8,L}} = 37 \pm 12 \frac{J}{m^2}$ und $G_{SS_{LPT8,v,L}} = 42 \pm 4 \frac{J}{m^2}$

- LF8 - Folie

Ähnliche Phänomene treten bei LF8-Folienfügungen auf. Auch hier nähern sich die nach dem Löten ehemals unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionszonen einander an. Bei Fügungen gegen blanken Stahl vergleichmäßigt sich der Chromgehalt, bei Fügungen gegen voroxidierten Stahl bildet sich eine Schichtung bezüglich des Eisengehalts aus. Interessant

ist, dass die typischen Rissverläufe beider Varianten nach Alterung in Luft dem des Herstellungszustands von LF8-Fügungen gegen blanken CroFer22APU ähneln. Wieder treten Risse vorwiegend in Zonen niedrigen Eisenanteils auf (siehe Abb. 4.7 und 4.8).

Die Bruchenergien beider LF8-Fügevarianten ($G_{SS_{LF8-L}} = 139 \pm 27 \frac{J}{m^2}$ und $G_{SS_{LF8-v-L}} = 144 \pm 37 \frac{J}{m^2}$) entsprechen nach der Alterung in Luft in etwa der der LF8-Fügung gegen blanken Stahl im Herstellungszustand. Die durch die Voroxidation des Stahls eingestellte Veränderung der Mikrostruktur scheint also nicht stabil zu sein.

Reinsilberfügungen: Ag99,99% (LFV) - Folie

Auch bei CuO-freien Fügungen offenbarten sich nach Auslagerung unter oxidierenden Bedingungen Mikrostrukturveränderungen. Allerdings reagieren Fügungen gegen blanken Stahl anders als Fügungen gegen vor dem Löten voroxidierten Stahl.

- Fügung gegen blanken CroFer22APU

Die chemische Zusammensetzung der Reaktionszone zwischen Silbermatrix und Stahl unterscheidet sich wesentlich vom Herstellungszustand. Die Grenzfläche ist von silberhaltigen Cr/Mn-Mischoxiden bedeckt. Stellenweise ist Silber zwischen der ursprünglichen Reaktionsschicht und dem Stahl zu finden. Die Reaktionsschicht erscheint im Bereich von „Silberbändern“ von der Stahloberfläche abgelöst (Abb. 4.15a). Im Silberband zwischen der Reaktionsschicht und dem Stahl sind geringe Mengen Chrom und Eisen gelöst (je 0,4 Gew.-%).

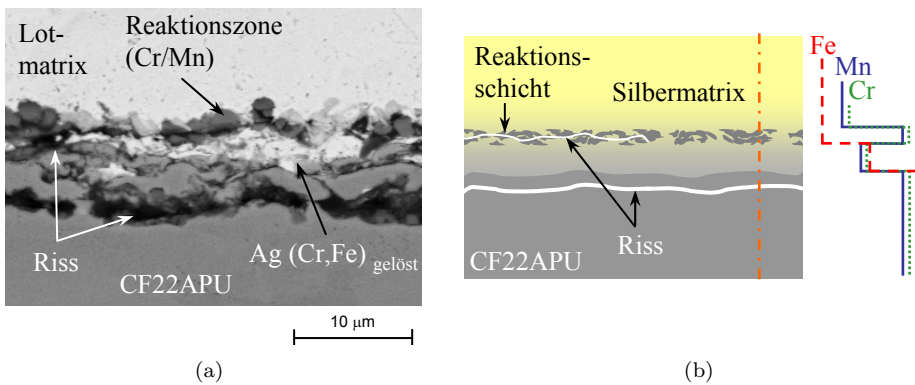


Abbildung 4.15: Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung gegen blanken CroFer22APU nach 500 h an Luft bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)

Eine mögliche Erklärung für dieses auch im realen Stackbetrieb auftretende Phänomen könnte „Kirkendall-Diffusion“ [12] sein. Dabei werden aus dem Stahl ausdiffundierende Elemente (Cr, Fe, Mn) durch Eindiffusion von Silber ersetzt. Der Kirkendall-Effekt besteht darin, dass sich - ausreichend hohe Temperatur vorausgesetzt - bei zwei aneinanderliegenden festen Phasen aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente das Volumen der einen Phase verringert, während sich das Volumen der anderen Phase vergrößert [133]. Der Vorgang wird besonders gut sichtbar, wenn die Phasengrenze vorher markiert war (hier die Grenze des Grundwerkstoffs zur anhaftenden Reaktionszone). Die Phasengrenze wandert nicht selbst, sondern es bewegt sich Materie zwischen den Phasen und damit die Position

der Phasengrenze. Durch diesen Effekt „wandert“ die Stahloberfläche scheinbar von der beim Löten entstandenen Reaktionszone weg.

Auch der typische Rissverlauf unterscheidet sich signifikant vom Herstellungszustand (Abb. 4.15b). Es kommt zu konkurrierendem Risswachstum im Stahlsubstrat und der Reaktionszone. Energiedispersive Röntgenanalyse förderte keine Besonderheiten in der chemischen Zusammensetzung zu Tage.

Um dieses Phänomen näher zu beleuchten wurde eine über 5000 h im Stackbetrieb gealterte Fügung (LPT8 gegen CF22APU) auf ihre Cr- und Fe-Gehalte im Fensterblech untersucht. Dabei zeigte sich eine auffällige, tiefenabhängige Chrom-Abreicherung in der Nähe der „Silberbänder“. In direkter Nähe konnten bis auf 17 Gew.-% reduzierte Chromgehalte detektiert werden. Erst in etwa 80 Mikrometern Entfernung von der Lot/Stahl-Grenzfläche konnte der normale Chromgehalt von etwa 22 Gew.-% nachgewiesen werden. Der in der Lotmatrix gelöste Cr-Anteil konnte nach 5000 Stunden zu 2,5 Gew.-% ermittelt werden. Ein Kirkendall-ähnlicher Interdiffusionsprozess scheint also plausibel.

Reinsilberfügungen gegen CroFer22APU erreichen typische Bruchenergien von durchschnittlich $G_{SS_{LFV-L}} = 54 \pm 13 \frac{J}{m^2}$ und weisen damit die stärkste Degradation der untersuchten Fügevarianten aufgrund isothermer Alterung an Luft auf.

- Fügung gegen voroxidierten CroFer22APU

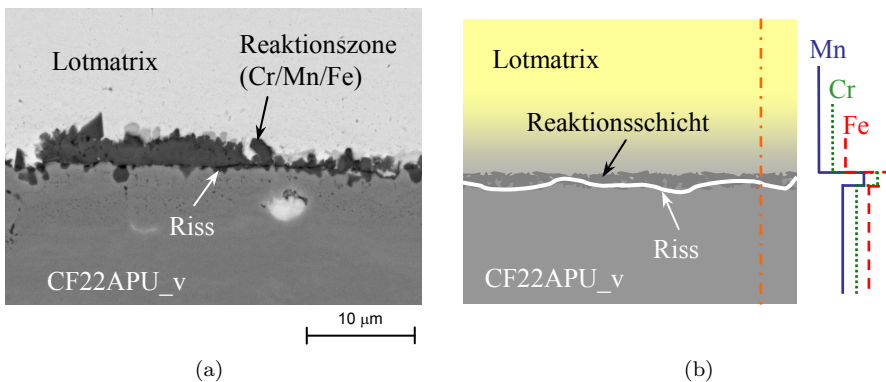


Abbildung 4.16: Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung gegen voroxidierten CroFer22APU nach 500 h an Luft bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)

Die Bildung von Silberbändern an der Lot/Stahl-Grenzfläche wird bei Fügungen gegen vor dem Löten voroxidierten Stahl auch, allerdings nur sehr vereinzelt und weniger stark ausgeprägt, beobachtet. Abb. 4.16a stellt die vorherrschende Mikrostruktur dieser Fügevariante nach Alterung unter oxidierenden Bedingungen dar. Die beim Löten eingestellte chemische Zusammensetzung der Reaktionszone bleibt annähernd erhalten. Die Cr/Mn-Mischoxidschicht enthält nun auch Eisen. Vereinzelt ist auch die Entstehung silberhaltiger Cr/Mn-Mischoxide zu beobachten. Die durch die Vorbehandlung an der Stahloberfläche erzeugte Oxidschicht scheint also eine Schutzwirkung nicht nur gegen den Angriff des Fensterblechs durch die Lotschmelze, sondern auch gegen das Ausdiffundieren von Chrom und Eisen, wie auch die Eindiffusion von Silber im isothermen Dauerbetrieb zu entfalten.

Die Fügung versagt vorwiegend durch Delamination der Reaktionsschicht (siehe Abb. 4.16b). Durch die Voroxidation der Stahloberfläche kann die Schichthaftung der Reinsilberfü-

gungen mit durchschnittlich $G_{SS_{LFV-v-L}} = 271 \pm 29 \frac{J}{m^2}$ nahezu auf dem Niveau des Herstellungszustands erhalten werden. Hinzuzufügen ist, dass von den getesteten Proben nur eine im Bereich der Nachweisgrenze der Probengeometrie ($\approx 300 \frac{J}{m^2}$, Kap. 3.1.5) versagte.

4.1.6 Schichthaftung nach Alterung in oxidierender Atmosphäre

Abb. 4.17 gibt nun einen Überblick über die charakteristischen Schichthaftungen nach 500 Stunden Alterung an Luft bei 800°C.

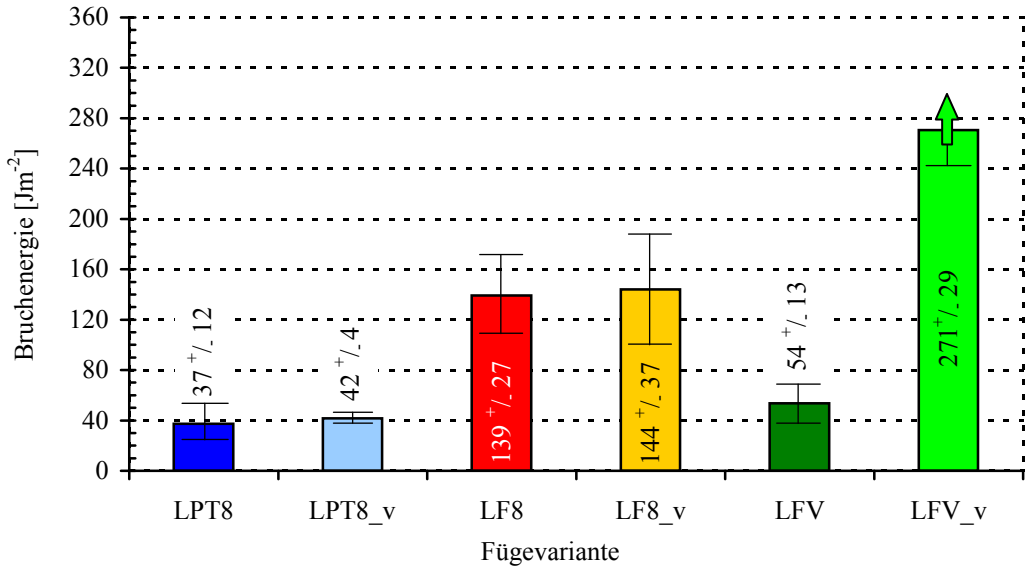


Abbildung 4.17: Schichthaftung nach Alterung an Luft (800°C, 500 h)

Die Messergebnisse spiegeln die durch die Auslagerung an Luft verursachten mikrostrukturellen Veränderungen wieder. Die Alterung führt, mit einer Ausnahme, zu einer Abnahme der Schichthaftung. Die Pastenfügungen (LPT8) gegen blanken Stahl weisen eine Abnahme der Schichthaftung um etwa 40 % auf. Bei voroxidiertem Stahl fällt die Abnahme unwesentlich geringer aus. Das Folienlot LF8 (Ag8CuO) in Kombination mit voroxidiertem Stahl altert in Luft mit knapp 25 % Abnahme weniger stark. Es erreicht in der Kombination mit blankem Stahl als Einziges der charakterisierbaren Lote die Werte des Herstellungszustands. Die stärkste Alterung tritt mit einer Verringerung der Schichthaftung um nahezu 80 % bei Reinsilberfügungen (LFV) gegen CroFer22APU auf. Bei Fügungen gegen voroxidierte CroFer-Oberflächen dagegen ist kaum Alterung nachweisbar. Von den gemessenen Proben dieser Variante lag nur eine mit $215 \frac{J}{m^2}$ im Bereich der Nachweisgrenze der verwendeten Probengeometrie. Die Schichthaftung der verbleibenden Proben lag also auch nach Auslagerung noch immer über $300 \frac{J}{m^2}$. Die sich während der Lötprozedur an Luft auf der blanken Stahloberfläche bildende Oxidschicht scheint also nicht annähernd so stabil zu sein wie die durch 100 Stunden Voroxidation bei 800°C gewachsene Oxidschicht der LFV-Fügung gegen voroxidierten Stahl.

Die aufgrund der Voroxidation des Stahls erreichten unterschiedlichen Schichthaftungen im Herstellungszustand sind bei CuO-haltigen Loten nach der Auslagerung in Luft nahezu egalisiert (Abb. 4.17). Dies lässt vermuten, dass die beim Löten an Luft entstehenden Oxidschichten nur im Falle der Lötfolie LF8 gegen blanken Stahl annähernd thermodynamisch stabil sind. Die bei den anderen Varianten (LPT8, LPT8_v und LF8_v) entstehenden Reakti-

onszonen sind dagegen ausgeprägten thermochemischen Veränderungen unterworfen, die auch in der Entwicklung ihrer Schichthaftungen deutlich werden.

Tabelle 4.2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die nach Alterung in Luft verbleibenden Schichthaftungen der Fügevarianten. In der Spalte „Riss“ ist wieder der Rissverlauf wiedergegeben:

Variante	$G_{SS} [\frac{J}{m^2}]$	Riss
LPT8_L	37 ± 12	RZ
LPT8_v_L	42 ± 4	RZ
LF8_L	139 ± 27	RZ
LF8_v_L	144 ± 37	RZ
LFV_L	54 ± 13	S; RZ
LFV_v_L	271 ± 29	RZ

Tabelle 4.2: Charakteristika der untersuchten Fügesysteme nach Alterung in Luft

Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass die verbleibenden Schichthaftungen der LF8-Folienfügungen (gegen blanken und voroxidierten Stahl) immer noch als ausreichend für einen sicheren thermozyklischen Betrieb der Fügungen im SOFC-Stack bewertet werden können, da sie die typische Bruchenergie der SOFC von $40 \frac{J}{m^2}$ (Kap. 4.1.1) übertreffen.

4.1.7 Mikrostruktur und Schadensmechanismen nach Alterung in reduzierender Atmosphäre

Vor allem die im Anodenraum herrschenden reduzierenden Bedingungen können über die Betriebsdauer hinweg zu thermochemisch bedingten Reaktionen und so zu mikrostrukturellen Änderungen führen [85, 132].

CuO-haltige Lote: LPT8 - Paste und LF8 - Folie

Wie anhand von Versuchen im Stack und auch in der Literatur berichtet hat die Einwirkung reduzierender Atmosphären wesentliche mikrostrukturelle Veränderungen CuO-haltiger Fügungen zur Folge.

Nach 500-stündiger Auslagerung unter reduzierender Atmosphäre (Ar, 4 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% H₂O) ist in der Reaktionszone von Lot und Stahl kein Kupfer mehr nachweisbar. Die Oxidschicht besteht im Wesentlichen aus silberhaltigen Cr/Fe/Mn-Mischoxiden. Es liegen keine CuO-Ausscheidungen in der Lotmatrix verteilt oder an der Oberfläche der Reaktionszone vor. Durch in die Lotmatrix eindringenden Wasserstoff wurden Kupferoxid und Kupfermischoxide reduziert. Dabei freigeswordenes Kupfer ist in der Lotmatrix gelöst nachweisbar (3,5 - 4 Gew.-% bei LF8-Folienfügungen, 2 Gew.-% bei LPT8-Pastenfügungen). In Abbildung 4.18 ist, exemplarisch für CuO-haltige Lote, eine typische Mikrostruktur (a) sowie die schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b) einer LF8-Fügung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre enthalten.

Da alle CuO-enthaltenden Fügesysteme nach Alterung unter reduzierender Atmosphäre verbleibende Schichthaftungen im Bereich der Bruchenergie der SOFC oder darunter (also $\leq 40 \frac{J}{m^2}$) aufwiesen, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Unterscheidung der Mikrostrukturen verzichtet.

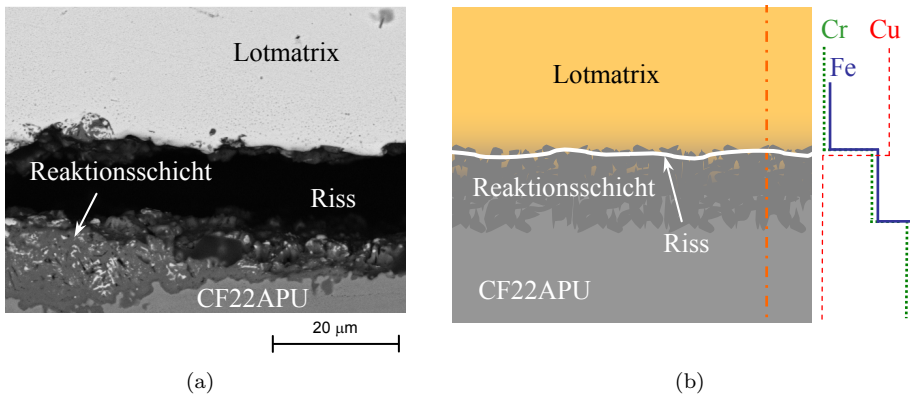


Abbildung 4.18: Typische Mikrostruktur einer LF8-Fügung nach 500 h Alterung unter reduzierender Atmosphäre bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)

Reinsilberfügungen: Ag99,99% - Folie (LFV und LFV_v)

Die Mikrostrukturen und Rissverläufe (Abb. 4.19a und b) der Reinsilberfügungen weisen nach Alterung unter reduzierenden Bedingungen keine signifikante Abhängigkeit mehr vom Ausgangszustand des Stahls vor dem Löten auf. Deswegen wird auch hier auf eine unterscheidende Darstellung verzichtet.

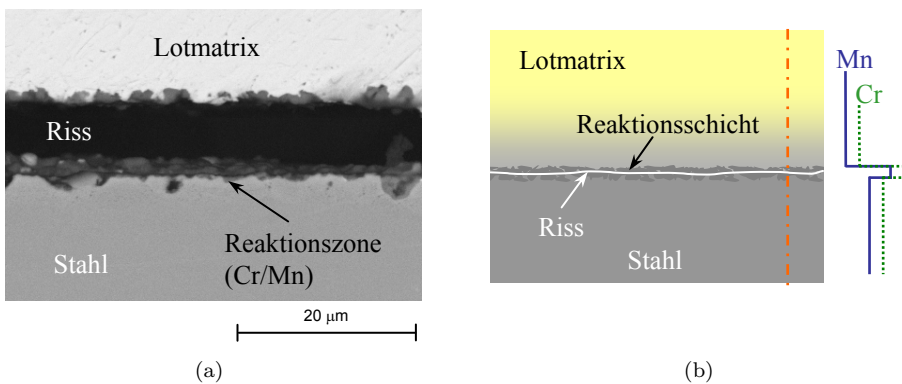


Abbildung 4.19: Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung nach 500 h Alterung unter reduzierender Atmosphäre bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)

Delamination findet vorwiegend in der Reaktionszone an der Stahloberfläche statt. Typischerweise verläuft der Riss in der Oxidschicht, die den für CroFer22APU typischen Doppelschichtaufbau aus Cr_2O_3 und $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Spinell aufweist. Die Bildung von „Silberinseln“ zwischen der Oxidschicht und dem Grundwerkstoff, die schon nach Auslagerung in Luft beschrieben wurde, tritt nach Auslagerung unter reduzierenden Bedingungen weniger ausgeprägt auf. In der Silbermatrix sind keine gelösten Elemente aus dem Stahl nachweisbar. Die Inseln selbst weisen Chrom und Eisen-Anteile nahe der Nachweisgrenze auf.

Die Ähnlichkeit der nach thermischer Alterung unter reduzierenden Bedingungen resultierenden Mikrostrukturen von Reinsilberfügungen gegen blanken und voroxidierten Stahl schlägt sich auch messbar in der Schichthaftung nieder. Beide Varianten erreichen auch nach Alterung in reduzierender Atmosphäre mit $G_{SS_{LFV_Red}} = 121 \pm 17 \frac{J}{m^2}$ und $G_{SS_{LFV_v_Red}} = 134 \pm 20 \frac{J}{m^2}$ hohe Bruchenergien.

4.1.8 Schichthaftung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre

Ein Überblick über die Bruchenergien nach Alterung in reduzierender Atmosphäre (Abb. 4.20) bestätigt die in der Literatur für kupferoxidhaltige RAB-Lote angedeuteten Degradationsercheinungen.

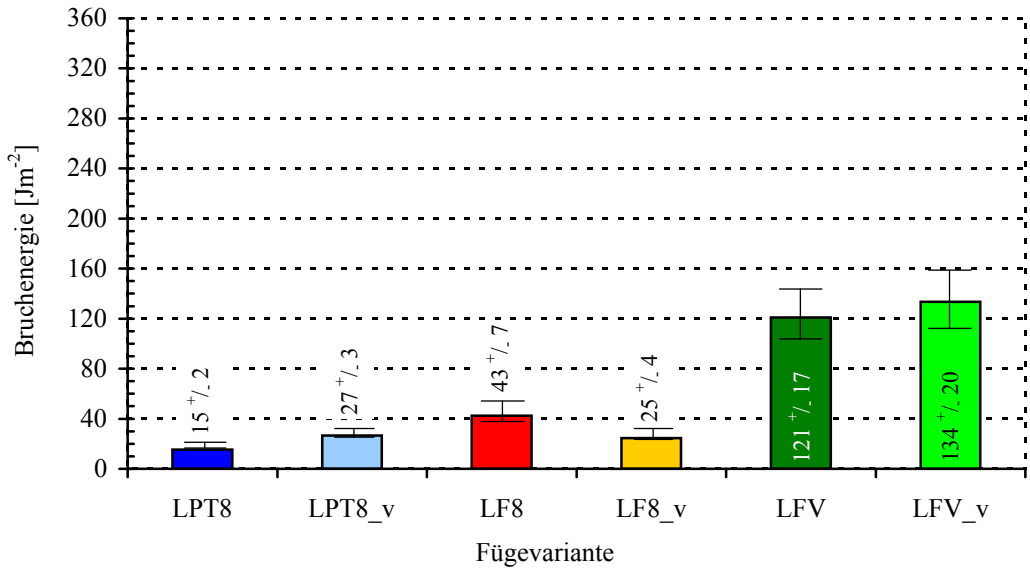


Abbildung 4.20: Schichthaftung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre (Ar_4H_2O , 800°C, 500 h)

Bei keinem der CuO-haltigen Systeme erscheint die verbleibende Bruchenergie ausreichend hoch um einen sicheren Real-Betrieb zu gewährleisten. Als Grenze für diese Bewertung wurde die Bruchenergie der SOFC ($40 \frac{J}{m^2}$) herangezogen. Tabelle 4.3 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die nach Alterung in reduzierender Atmosphäre verbleibende Schichthaftung der Fügevarianten. In der Spalte „Riss“ ist wieder der Rissverlauf wiedergegeben:

Variante	$G_{SS} [\frac{J}{m^2}]$	Riss
LPT8_Red	15 ± 2	RZ/LM
LPT8_v_Red	27 ± 3	RZ/LM
LF8_Red	43 ± 7	RZ/LM
LF8_v_Red	25 ± 4	RZ/LM
LFV_Red	121 ± 17	RZ
LFV_v_Red	134 ± 20	RZ

Tabelle 4.3: Charakteristika der untersuchten Fügeysteme nach Alterung in Ar_4H_2O

Auch Reinsilberfügungen weisen einen Rückgang der mechanischen Festigkeit auf. Die Alterung kann allerdings nicht quantifiziert werden, da als Ausgangswert nur die Nachweisgrenze der Versuchsanordnung herangezogen werden konnte. Allerdings liegen die verbleibenden Restwerte mit etwa $120 - 135 \frac{J}{m^2}$ ausreichend hoch, um auch nach Alterung noch einen sicheren Stackbetrieb zu gewährleisten.

4.1.9 Schichthaftung nach Thermoschock

Beim Fügen von Metall mit Keramik entstehen infolge der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner und des Lotes beim Abkühlen von der Löt- auf die Raumtemperatur thermische Eigenspannungen. Diese Spannungen können bereits während des Abkühlens Bauteilversagen verursachen [134]. Die Problematik der thermisch bedingten Eigenspannungen wird durch das automobiler Anforderungsprofil (siehe Kap. 2.4.4) zusätzlich verstärkt, weil die verlangte Temperaturwechselbeständigkeit in schnellen Aufheiz- und Abkühlvorgängen resultiert. Thermoschockbeständigkeit ist deswegen eine weitere wichtige Voraussetzung für die Qualifizierung von Fügesystemen.

Die Ergebnisse der Thermoschockversuche unter Luft sind in Abbildung 4.21 grafisch dargestellt.

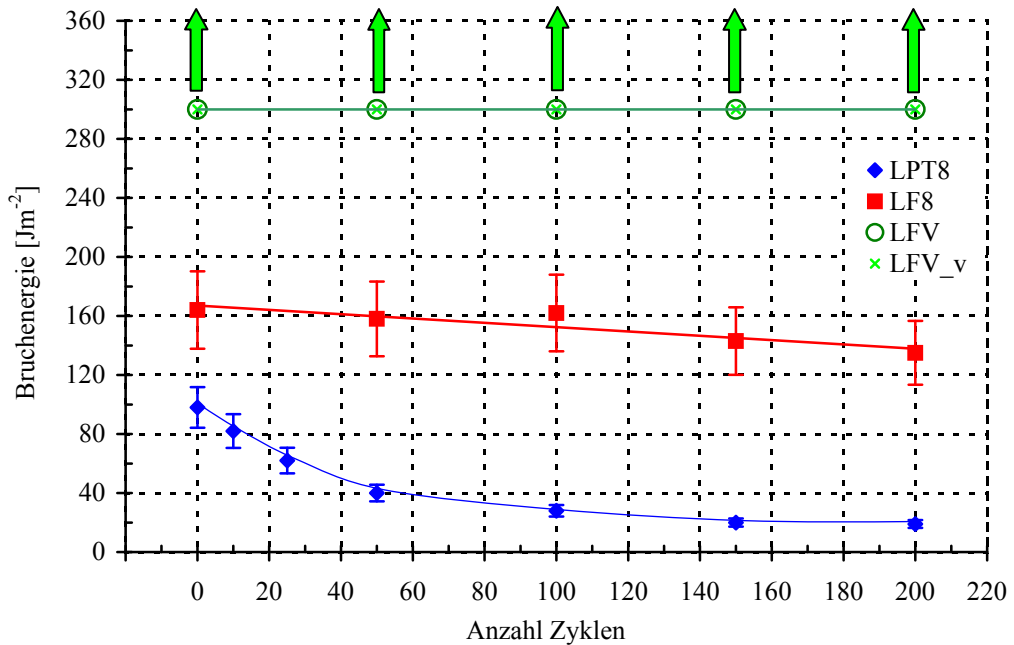


Abbildung 4.21: Schichthaftung der Fügesysteme nach Thermoschock

CuO-haltige Lote: LF8 - Folie und LPT8 - Paste

- LF8 - Folie

LF8-Folienfügungen behielten im Rahmen statistischer Schwankungen bis 100 Zyklen ihre anfängliche Schichthaftung bei. Nach 150 Zyklen ist beginnende Degradation nachweisbar, die sich auch in Änderungen der Mikrostruktur und des Schadensmechanismus dokumentiert.

An beiden Grenzflächen der Lotmatrix zu den Fügepartnern kommt es mit zunehmender Zyklenzahl zu Delaminationserscheinungen und Rissentstehung.

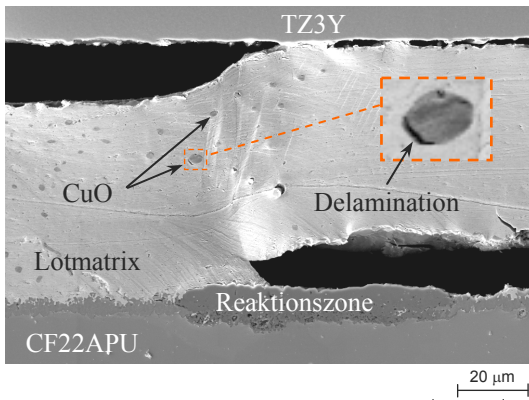


Abbildung 4.22: Konkurrierendes Risswachstum nach 100 Thermozyklen am Beispiel einer LF8-Folienfügung gegen CroFer22APU

Spannungen die Schichthftung an den Grenzflächen, kommt es zu Delamination. Bei Metallen laufen Kriechprozesse bei Temperaturen oberhalb 40 % der Schmelztemperatur (bei Silber also oberhalb etwa 380°C) mit technisch relevanter Geschwindigkeit ab [110]. Ein langsames Abkühlen erleichtert folglich den Abbau von Spannungen durch Kriechen der Lotmatrix. Der spannungsfreie Zustand der Fügung verschiebt sich so zu niedrigeren Temperaturen. Bei schnellen Abkühlvorgängen können entsprechend weniger Spannungen relaxieren. Die bei Raumtemperatur resultierenden Spannungen an den Grenzflächen steigen und es kommt eher zu Delamination und Rissentstehung.

Im in-situ Charalambides-Test im Rasterelektronenmikroskop werden dann auch von den bisher skizzierten abweichende Schadensmechanismen offenbar. Ablösungserscheinungen an den Grenzflächen der Lotmatrix zu den Fügepartnern sowie den Oxidpartikeln sind schon vor Verformung der Probe deutlich erkennbar. In Folge kommt es im Gegensatz zu isotherm gehaltenen Fügungen zu konkurrierendem Risswachstum an den Grenzflächen der Lotmatrix zu den Fügepartnern (Abb. 4.22). An der Lot/Stahl-Grenzfläche ist dabei die Ablösung der Silbermatrix von der Reaktionsschicht dominierend. Es kommt kaum zum Rissfortschritt in der Reaktionsschicht. Unmittelbar nach Erreichen von 800°C zwischen Proben und Probenlanze (die komplette Durchwärmung ist so gewährleistet) wurde der Abkühlvorgang eingeleitet. Mit diesem Vorgehen konnte die Versuchsdauer über 600°C (Überschreiten von 600°C Proben temperatur beim Aufheizen bis zum Unterschreiten von 600°C beim Abkühlen) über insgesamt 200 Thermozyklen auf 20 Stunden beschränkt werden. So konnten eventuelle chemische Veränderungen der Reaktionszone als Einflussfaktor zwar nicht gänzlich ausgeschlossen, aber zumindest auf ein Minimum reduziert werden.

- LPT8 - Paste

In Abb. 4.21 ist ein vergleichsweise starker Rückgang der Schichthftung bei LPT8-Pastenfügungen mit zunehmender Zyklenanzahl zu erkennen. Schon nach 25 Zyklen liegt die Schichthftung unterhalb der Bewertungsgrenze von $40 \frac{J}{m^2}$. Pastenfügungen versagen, wie schon die LF8-Folienfügungen, durch konkurrierendes Risswachstum an den Grenzflächen der Lotmatrix zu den Fügepartnern.

Als mögliche Gründe für die verglichen mit LF8-Fügungen stärkere Degradation kämen die dünnere Lotmatrix sowie die hohe Anzahl von Poren in der Fügung in Betracht. Aufgrund der

Die thermisch induzierte Dehnung des Stahls beträgt $\alpha_{CroFer22APU} = 12 \frac{\mu m}{K}$ [103]. Die Silbermatrix weist demgegenüber einen Ausdehnungskoeffizient von $\alpha_{Ag} = 20-22 \frac{\mu m}{K}$ [135] auf. Die keramischen Fügepartner können mit etwa $\alpha_{TZ3Y,YSZ} = 10,5 \frac{\mu m}{K}$ [96], die Bestandteile der Reaktionszone des Lotes mit dem Stahl mit $\alpha_{Cr_2O_3} = 9,6 \frac{\mu m}{K}$ [136] und CuO mit $\alpha_{CuO} = 7,5 \frac{\mu m}{K}$ [137] angesetzt werden. Die thermischen Fehlpasungen zwischen Silbermatrix, keramischem Fügepartner, den in der Matrix verteilten Oxidpartikeln und den Bestandteilen der Reaktionszone verursachen beim Abkühlen Relativdehnungen. Überschreiten die dadurch an den Grenzflächen induzierten

thermisch induzierten Spannungen können Poren und Lunker besonders bei Thermoschockbelastung als Rissstarter wirken. Zudem resultiert eine dünne Lotschicht zwar einerseits in geringeren Eigenspannungen in den Fügepartnern, andererseits aber kann eine dickere duktile Zwischenschicht (in diesem Falle: Lotschicht) beim Metall-Keramik-Löten in höherem Maße Spannungen relaxieren [138, 139].

Reinsilberfügungen: Ag99,99% - Folie (LFV und LFV_v)

Die Detailaufnahme in Abbildung 4.23 zeigt deutliche Delaminationserscheinungen an der Grenzfläche der Silbermatrix zum keramischen Fügepartner. Die gegenüberliegende Grenzfläche zum Stahl zeigt ebenso Schädigung durch Ablösung der Lotmatrix. Beide Reinsilbervarian-

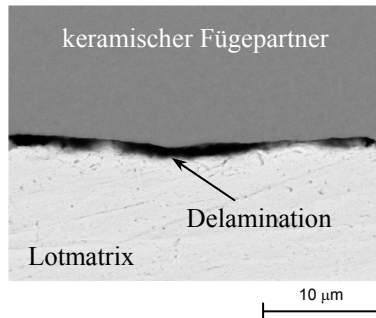


Abbildung 4.23: Delaminationserscheinungen an der Lot / TZ3Y-Grenzfläche einer LFV-Fügung nach 150 Zyklen (vor dem Biegeversuch)

ten (Fügung gegen blanken und voroxidierten Stahl) zeigten allerdings in ihren Bruchenergien über 200 Zyklen keine Reaktion auf die Thermoschockbehandlung. Die sichtbaren Schädigungen reichen demnach nicht aus, um mit der verwendeten Versuchsanordnung nachgewiesen werden zu können. Auch hier kommt es im Biegeversuch entsprechend der Vorschädigung zu konkurrierendem Risswachstum an beiden Grenzflächen.

4.1.10 Ergänzende Versuche

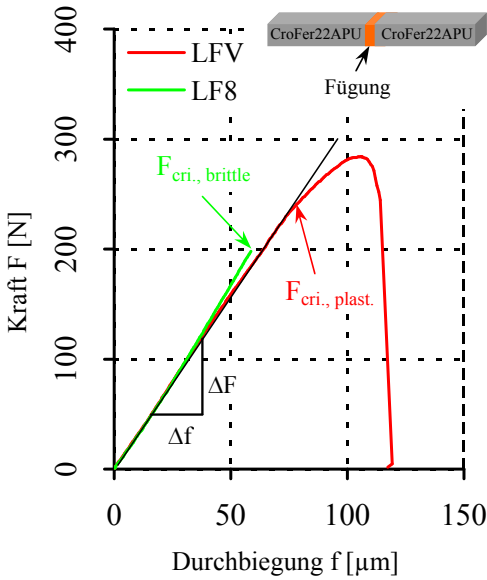


Abbildung 4.24: Reinsilber- (LFV) und Ag8CuO-Folienfügung (LF8) in 3-Punkt-Biegung

der Steigung der Messkurve $\frac{\Delta F}{\Delta f}$ (Abb. 4.24) und der Geometrie der Versuchsanordnung (L = Auflagerabstand, b = Probenbreite, h = Probendicke) kann der elastische Modul berechnet werden nach:

$$E = \frac{\Delta F L^3}{\Delta f 4bh^3} \quad (4.2)$$

Die kritische Spannung - bei Proben mit plastischem Verhalten die Dehngrenze, bei Spröbruch die Bruchspannung - wird bestimmt, indem bei plastischem Verhalten die Gleichung

$$\sigma_{cri.} = \frac{3F_{cri.} L}{2bh^2} \quad (4.3)$$

am Übergang des elastischen in den plastischen Kurvenbereich (Abb. 4.24: „ $F_{cri.,plast.}$ “), bei sprödem Verhalten bei der Bruchlast (Abb. 4.24: „ $F_{cri.,brittle}$ “), angesetzt wird. In Korrelation mit den in-situ Beobachtungsergebnissen können die ermittelten Kennwerte direkt den Komponenten der Fügung zugeordnet werden.

- Plastizität der Lotmatrix bei Reinsilberfügungen

Reinsilberfügungen zeigten vor dem Versagen an den Grenzflächen deutliche plastische Verformung, die der Lotmatrix zugeordnet werden konnte (siehe Abb. 4.25). Die Fließspannung der Silbermatrix wurde zu etwa 123 MPa bestimmt und befindet sich somit in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [140].

Die Haftung der Reinsilberfügungen (LFV) reicht im Herstellungszustand also aus, um auch bei Raumtemperatur Spannungen durch plastische Verformung der Silbermatrix abzu-

Anhand der Charalambides-Versuche an Reinsilberfügungen im Herstellungszustand konnte nicht entschieden werden, welche der Fügekomponenten jenseits der Nachweisgrenze von 300 Jm^{-2} das Bruchverhalten dominiert. Die Unterscheidung nach plastischer Verformung des Stahlsubstrats oder der Lotmatrix würde aber hinsichtlich des Abbaus von Spannungen und auch der maximalen Schichthaftung wichtige Hinweise liefern. Aus diesen Gründen wurden stirnseitig gefügte Proben hergestellt und in Dreipunkt-Biegung mit in-situ Beobachtung im Rasterelektronenmikroskop verformt. In der Dreipunkt-Biegeanordnung herrscht das maximale Biegemoment in der Mitte zwischen den Auflagern. Wird die Fügung im Momentmaximum platziert, wird eine Minimierung des Einflusses der Fügepartner auf die Messergebnisse erreicht. Auf diese Weise ist eine zweifache Aussage über das Verformungsverhalten möglich. Aus

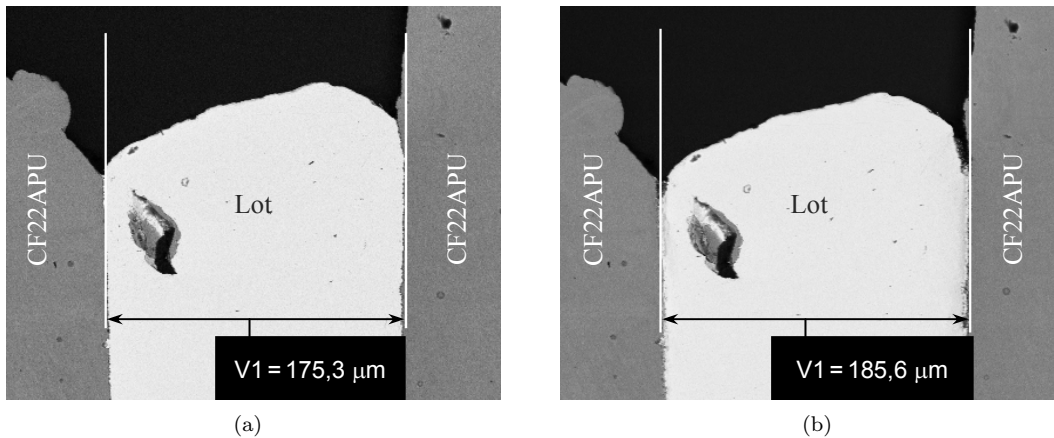


Abbildung 4.25: Plastische Verformung der Silbermatrix bei Reinsilberfügungen (LFV): Probe vor (a) und während des Versuchs (b) bei einer Last von etwa 280 N (siehe auch Abb. 4.24)

bauen. Da Reinsilberfügungen gegen voroxidierten CroFer22APU (LFV_v) im Charalambides-Test prinzipiell ähnliches Bruchverhalten und ähnlich hohe Bruchenergien erreichen, ist davon auszugehen, dass auch bei dieser Variante plastische Verformung der Lotmatrix bei Raumtemperatur möglich ist.

Der E-Modul der Proben betrug durchschnittlich 90 GPa. In der Literatur wird bei Raumtemperatur ein Wert von etwa 85 GPa angegeben [89], mittels Mikroindentation wurde der E-Modul der Lotmatrix zu 79 ± 3 GPa bestimmt. Da der im 3-Punkt-Biegeversuch stirnseitig gelöteter Fügungen ermittelte elastische Modul von dem der Fügepartner (CroFer22APU mit einem E-Modul von etwa 200 GPa) beeinflusst ist, aber dennoch dem Literaturwert sowie dem Indentermesswert relativ nahe kommt, kann das Messverfahren als aussagefähig angenommen werden.

- Bruchspannung von Ag8CuO-Folienfügungen (LF8)

Kupferoxidhaltige Folienfügungen (LF8) zeigten bei Raumtemperatur kein plastisches Verhalten (siehe Abb. 4.24). Die Fügungen versagten durch Bruch in der Reaktionszone ohne vorherige duktile Verformung der Lotmatrix. Die Bruchspannungen liegen bei etwa 100 MPa und befinden sich damit ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [12]. Andererseits aber erreichen sie hohe Schichthaftungen. Dies kann als Hinweis auf relativ hohe Defektgrößen gedeutet werden [141]. Bei CuO-haltigen Loten ist also die begrenzte Risszähigkeit der Reaktionszone der limitierende Faktor. Spannungsabbau durch plastische Verformung der Lotmatrix ist offensichtlich nicht bis Raumtemperatur möglich.

- Zusammenfassender Überblick

Aus Tabelle 4.4 ist eine Übersicht der ergänzend ermittelten Parameter für die Fügevarianten LF8 und LFV zu entnehmen.

Variante	$\sigma_{cri.}$ [MPa]	E [GPa]
LF8	99 ± 3	$101 \pm 0,2$
LFV	123 ± 1	$90 \pm 0,2$

Tabelle 4.4: Fließspannung der Silbermatrix (Variante LFV), Bruchspannung von LF8-Fügungen und elastische Kennwerte

4.2 Mode II - Scherbelastung bei Betriebstemperatur

Unter den in Kapitel 3.2 erläuterten Voraussetzungen werden die Fügungen im Stack vorwiegend auf Scherung beansprucht. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Scherverformungen für die unterschiedlichen Lotsysteme vorgestellt werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auch auf dem Verständnis der Verformungs- und Versagensmechanismen. Zudem wird versucht das Scherverhalten mit den in Kap. 3.3 eingeführten rheologischen und Zeitstandansätzen zu beschreiben.

4.2.1 Ermittlung elastischer Kennwerte - Versuche mit kleinen Wegmesswerten

Die Ermittlung elastischer Kennwerte der untersuchten Fügeverbindungen gestaltete sich aufgrund des geringen elastischen Verformungsbereichs und der in Kap. 3.3.2 beschriebenen „Setzwegproblematik“ schwierig.

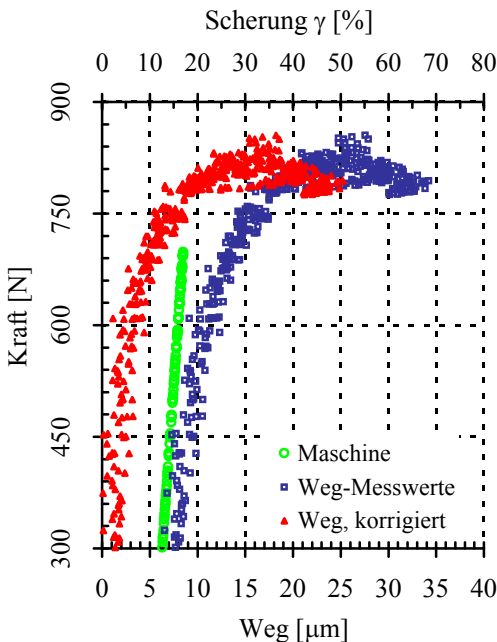


Abbildung 4.26: Bedeutung der Messfehlerkorrektur am Beispiel einer LF8-Fügung (800°C)

beide Kurven stellenweise. Das bedeutet, dass die Verformung der Probe kaum zur Gesamtverformung beiträgt und im Rückschluss, dass die Steifigkeit der Probe im zur Ermittlung elastischer Parameter relevanten Bereich über derjenigen der Messmaschine liegt.

Die Berechnung des Schermoduls aus der Kurvensteigung führt so zu verfälschten Werten von $G_{Ag,800^{\circ}C} = 90 \text{ MPa}$, die weit unter den in der Literatur dokumentierten Werten [89, 142] von etwa 20 GPa liegen. Die Bestimmung elastischer Kennwerte der Fügeverbindung war in der gewählten Versuchskonfiguration nicht möglich.

Die maximal erreichte Kraft im Versuch aus Abb. 4.26 betrug 875 N. Dies entspricht einer Scherspannung von 5,5 MPa.

Um den im Versuch gemessenen Wegsignalen δ die korrespondierenden Schergrade $\gamma_{ges.}$ zuweisen zu können, müssen die Wegmesswerte δ nach Gleichung 3.19 korrigiert werden. Im Diagramm 4.26 ist sowohl eine auf den unkorrigierten Wegmesswerten δ eines Scherversuchs an einer LF8-Fügung bei 800°C basierende wie auch eine korrigierte Kraft-Weg-Kurve enthalten. Der durch den Scheinweg δ_{St} (elastische Maschinenverformung) und den Setzbetrag ζ_T verursachte Messfehler kann im betrachteten Versuch mit maximal 18 % angegeben werden (bezogen auf die Scherung $\gamma_{ges.}$). Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Verformung der Maschine dargestellt, wie sie zur Ermittlung der Parameter für Gleichung 3.19 im Vorversuch aufgenommen wurde. Im Vergleich wird deutlich, dass Maschinenverformung und mit Probe gemessene Verformung δ nahezu identisch sind. Im linearen Einlaufbereich der Kurve (bis ca. 500 N), dessen Steigung zur Ermittlung des Schermoduls nach Gleichung 3.15 herangezogen werden kann, tangieren sich

4.2.2 Scherverhalten bei konstanter Verformungsrate

Herstellungszustand der Fügungen

Die im Delaminationstest bei Raumtemperatur bestimmte Schichthaftung aller kupferoxidhaltigen Fügevarianten ging nach thermischer Alterung, insbesondere unter reduzierender Atmosphäre, stark zurück (siehe Kap. 4.1.8). Darum wurden bei den Scherversuchen nur die Varianten LPT8 und LF8 berücksichtigt. Erstere, weil diese dem Stand der Technik im Leichtbaustack entspricht. Letztere als beste CuO-haltige Fügevariante. Ergänzend wurde - als beste und dauerbeständigste Variante (im RT-Test der Schichthaftung nach isothermer Alterung und Thermoschockbehandlung) - die Reinsilberfügung gegen voroxidierten CroFer22APU (LFV_v) untersucht. Das Verformungsverhalten in Scherbelastung wurde in Versuchen mit

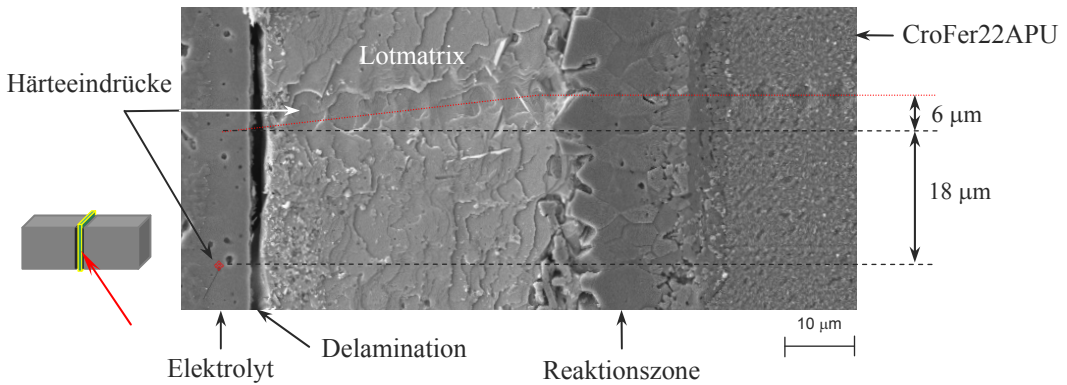


Abbildung 4.27: LF8-Fügung zwischen CroFer22APU und 8YSZ nach dem Scherversuch bei 800°C

konstanter Verformungsrate ($\dot{\delta} = 3 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$) bei 800, 675 und 550°C charakterisiert. Nach Abkühlen wurden die Verformungen anhand der Verschiebung der ESE gegenüber den Stahlklötzen beurteilt. Je eine Probe pro Fügevariante wurde vor dem Versuch poliert und mittels Mikroindenter mit Härteeindrücken über die Fügung hinweg versehen. Diese Proben wurden bei 800°C bis 50 % Verformung geschert. In Abb. 4.27 ist exemplarisch der Querschliff der LF8-Fügung aus dem Versuch in Diagramm 4.26 dargestellt. Aufgrund temperaturbedingter Oberflächenveränderungen [143] waren die Härteeindrücke in der Lotmatrix nach dem Versuch schlecht erkennbar. Allerdings konnten Spuren der Eindrücke in der Lotmatrix anhand der besser erkennbaren Eindrücke im Stahl und der Elektrolytschicht gut zugeordnet werden. Die Gesamtscherung von etwa 27 µm (siehe auch Abb. 4.26) fand sich jedoch nicht allein in der Scherung der Lotmatrix wieder. Im Gegenteil, ein Großteil der Verformung ($\approx 21 \mu\text{m}$) hatte durch Delamination und Scherbewegung an der Grenzfläche zwischen Lotmatrix und Elektrolytoberfläche stattgefunden. Die metallische Lotmatrix wies mit etwa 6 µm nur eine relativ kleine plastische Scherverformung auf.

Die Versuche bei abgesenkten Temperaturen zeigten ein davon abweichendes Verhalten. Bei 675°C und auch bei 550°C versagten die Fügungen durch Scherverformung der Lot/Stahl-Grenzfläche, wie die Scherriefen in Abb. 4.28 verdeutlichen. Allerdings erschien die abgeschernte Oberfläche der Lotmatrix nach dem 550°C-Versuch deutlich rauer und wies mehr Ausbrüche auf.

Die beobachteten Versagensmechanismen lassen demnach folgende Interpretation zu: Der elastische Scherbereich des Lotes scheint deutlich unter 10 % Scherung zu enden und entzieht sich, wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, einer zuverlässigen Charakterisierung. Wer-

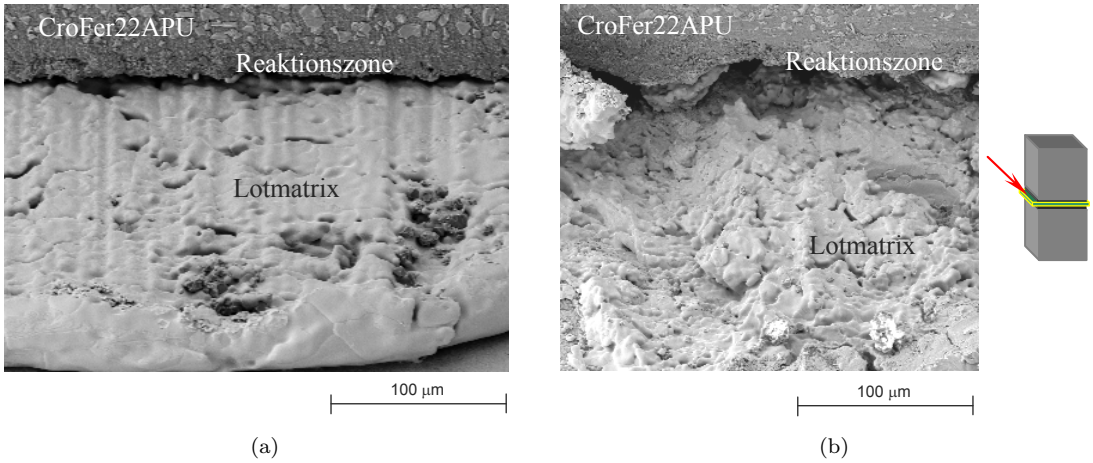


Abbildung 4.28: LF8-Fügungen nach Scherversuchen bei 675°C (a) und 550°C (b)

den die Fügungen darüber hinaus weiter geschert tritt zunächst plastische Deformation der Lotmatrix ein.

Wird durch die Belastung die Scherhaftung an den Grenzflächen überschritten, gleitet die Lotmatrix an den Grenzflächen ab. Dabei kommt es nicht zu schlagartigem Versagen. Nach dem Abkühlen waren alle Proben mechanisch intakt. Allerdings konnten die Stahlklötze in manchen Fällen nach den 800°C-Versuchen unter Kraftaufwand von der SOFC-ESE abgetrennt werden, ohne diese zu zerstören. Im Herstellungszustand der Fügungen wurde bei gleichem Unterfangen die SOFC stets zerstört, da die Schichthaftung der Fügungen die Kohäsionsspannung der SOFC übersteigt.

Die vergleichende Darstellung der makroskopischen Scherkurven in Abb. 4.29 offenbart trotz des zuvor beschriebenen Wechsels im Schadensmechanismus ein ähnliches Scherverhalten. Bei 800°C liegt die erreichbare Scherspannung bei 5,5 MPa, bei 675°C bei 13,5 MPa und bei 550°C bei 21,3 MPa. Im Raumtemperaturversuch konnte kein Wert für die Scherspannung bestimmt werden, da die ESE selbst stets vor der Fügeverbindung versagte. Ein Kurvenfragment ist in Darstellung 4.29 aufgenommen. Aus den quasi-stationären Endwerten der Scherspannung τ_s (bei 300 % Scherung) wurden nach Gl. 3.14 die temperaturabhängigen „Viskositäten“ der Fügevariante zu $\eta_{800^\circ\text{C}} = 1,9 \text{ GPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{675^\circ\text{C}} = 10,1 \text{ GPa}\cdot\text{s}$ und $\eta_{550^\circ\text{C}} = 14,9 \text{ GPa}\cdot\text{s}$ bestimmt. Für die Lötpastenfügungen (LPT8) sowie die Reinsilberfügungen (LFV und LFV_v) wurden

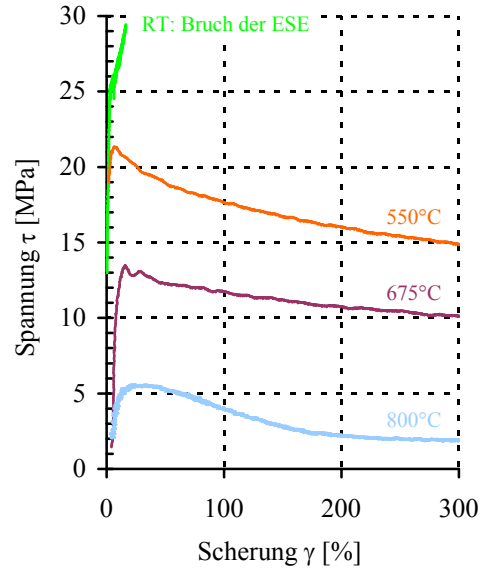


Abbildung 4.29: Temperaturabhängiges Scherverhalten von LF8-Fügungen gegen CroFer22APU ($\dot{\delta} = 3 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$)

mit analogem Vorgehen temperaturabhängige Kennwerte ermittelt. Eine Übersicht ist Tabelle 4.5 zu entnehmen. Glaskeramiken erreichen bei 800°C unter gleichen Versuchsbedingungen dagegen typische Werte von etwa 5 MPas [105].

Variante	LPT8		LF8		LFV		LFV_v	
Temp. [°C]	τ_{MaxT} [MPa]	$\eta_{T,300\%}$ [GPas]	τ_{MaxT} [MPa]	$\eta_{T,300\%}$ [GPas]	τ_{MaxT} [MPa]	$\eta_{T,300\%}$ [GPas]	τ_{MaxT} [MPa]	$\eta_{T,300\%}$ [GPas]
800	5,7	1,9	5,5	1,9	5,1	2,1	4,3	3,6
675	12,9	11,2	13,5	10,1	11,3	6,5	6,7	4,7
550	20,7	15,1	21,3	14,9	13	6,8	19,3	6,9

Tabelle 4.5: Maximale Scherspannung und „Viskosität“ bei 300 % Scherung der Fügevarianten im Herstellungszustand

Bemerkenswert ist, dass die Pastenfügungen (LPT8) im Gegensatz zur Mode I - Belastung bei Raumtemperatur im Scherversuch bei erhöhten Temperaturen den anderen Fügevarianten ebenbürtig, teilweise sogar überlegen sind. Angesichts des beobachteten Versagensmechanismus ist dies allerdings verständlich. Im Raumtemperaturdelaminationstest ist die Reaktionszone zwischen Lotmatrix und Stahloberfläche versagensbestimmend. Die durch den Titanhydrid-Zuschlag im Lot verursachte Oberflächenveränderung der Elektrolytschicht kommt dabei nicht zum Tragen. Anders stellt sich dies im Schertest bei Betriebstemperatur dar. Hier könnte die Titanzirkonatbildung (siehe Abb. 4.5) zu einer verbesserten Anbindung der Lotmatrix an die Elektrolytoberfläche sorgen und so die maximale Scherfestigkeit erhöhen.

Die gegenüber CuO-haltigen Fügungen verminderten Viskositäten der Reinsilber-Varianten bei 550°C und 675°C könnten mit unterschiedlich rauen Scherflächen begründet werden. Beim Abgleiten an der Lot/Stahl-Grenzfläche verursacht die dünne vergleichsweise ebene Oxidschicht an der Stahloberfläche der Reinsilbervarianten (siehe Abb. 4.10) weniger Widerstand, als die durch die Reaktion mit dem Kupferoxid in ihrem Korrosionsverhalten veränderten, vergleichsweise rauen Stahloberflächen der LPT8- und LF8-Fügungen (siehe Abb. 4.3 und 4.6).

Einfluss der thermischen Alterung

Bei den Alterungsversuchen wurden nur LPT8-Pastenfügungen sowie LFV-Fügungen gegen voroxidierten Stahl berücksichtigt. Die Scherparameter wurden nur bei 800°C ermittelt. Tab. 4.6 gibt einen Überblick über die Auswirkung der Alterung in oxidierender und reduzierender Atmosphäre (500 Stunden, 800°C). Die Alterung unter Luft verursacht demzufolge keine auffallenden Veränderungen der Scherparameter. Die Versagensmechanismen bleiben ebenfalls unverändert. Nach Auslagerung unter reduzierender Atmosphäre erreichten Reinsilberfügungen gegen voroxidierten Stahl auffallend höhere Scherfestigkeiten τ_{Max} , die Viskosität blieb davon allerdings unbeeinflusst. Delamination trat nun konkurrierend an beiden Grenzflächen auf.

Während der Auslagerung wurde das im Anodensubstrat der ESE enthaltene Nickeloxid zu Nickel reduziert. Die mechanische Untersuchung reduzierend gealterter Proben musste folglich unter Vakuum erfolgen, da die Volumenzunahme bei der Reoxidation des Anodensubstrats beim Testen an Luft die ESE zerstört hätte. In Anbetracht des veränderten Schadensmechanismus und der Messergebnisse konnte angenommen werden, dass sich die Auslagerung in reduzierender Atmosphäre und/oder der mechanische Test unter Vakuum in positiver Art auf die Scherfestigkeit der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche der Reinsilberfüge (LFV_v) auswirkte (siehe auch folgender Abschnitt).

Variante	LPT8		LFV_v	
Atmosphäre	τ_{Max} [MPa]	$\eta_{300\%}$ [GPas]	τ_{Max} [MPa]	$\eta_{300\%}$ [GPas]
Luft	5,5	1,7	4,9	3,8
Ar4H ₂ 1H ₂ O	6,4	2,2	7,4	3,8

Tabelle 4.6: Maximale Scherspannung und Viskosität bei 300 % Scherung nach thermischer Alterung über 500 h bei 800°C in Luft sowie Ar4H₂1H₂O

Kupferoxidhaltige LPT8-Fügungen zeigten außer einer geringen Zunahme der maximalen Scherfestigkeit keine Auffälligkeiten im Vakuumtest nach reduzierender Auslagerung.

4.2.3 Scherverhalten bei konstanter Belastung - Zeitstandversuch

Neben der formalen Beschreibung des Verformungsverhaltens mit einem an viskoses Verhalten angelehnten Ansatz konnten für die mathematische Beschreibung des Scherverhaltens bei geringen Verformungen bis etwa 60 % Scherung die in Kap. 3.3.1 beschriebenen, vereinfachten Zeitstandansätze zur Anwendung gebracht werden.

Ergebnisse und deren Interpretation anhand von Mikrostrukturuntersuchungen

Die Bewertung der Zeitstandversuche gestaltete sich schwierig, da sich in dieser Versuchsführung die Begrenzung durch die Grenzflächenhaftung als besonders gravierend herausstellte. Um die Fügevarianten direkt vergleichen zu können, wurden Versuche mit identischer Anfangsbelastung an LF8-Fügungen im Herstellungszustand sowie LPT8- und LFV_v-Fügungen, jeweils im Herstellungszustand sowie nach Alterung an Luft und unter reduzierenden Bedingungen, durchgeführt. Als Anfangsbelastung wurde, um bei allen Probenvarianten Ergebnisse in endlicher Zeit und von ausreichender Genauigkeit (minimale im Zeitstandversuch noch sicher bestimmbare Verformungsrate: $\approx 10^{-5}$ 1/s; siehe Kap. 3.3.2) zu erzielen, eine vergleichsweise hohe Spannung von 5 MPa gewählt. Diese Vorgehensweise erwies sich im Nachhinein als problematisch.

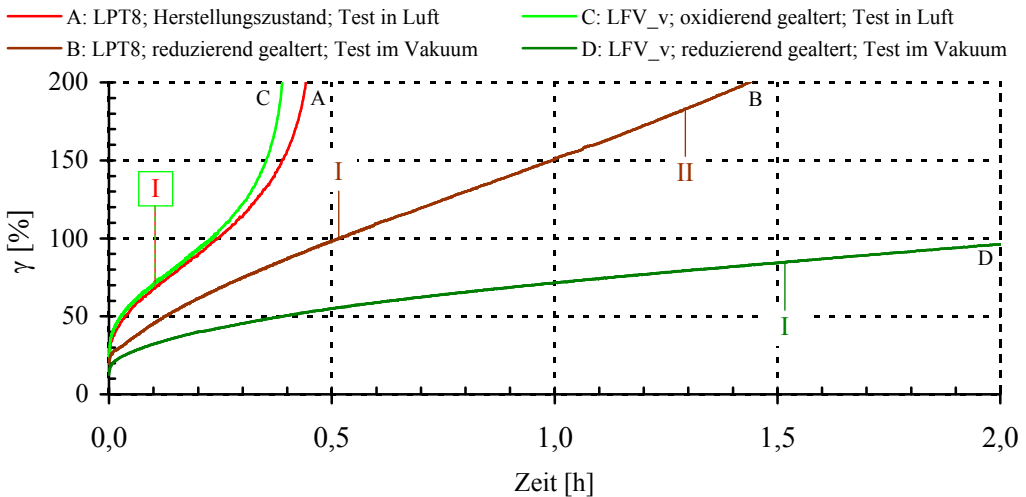


Abbildung 4.30: Zeitstandlinien einiger Probenvarianten bei 800°C; Anfangsbelastung: 5 MPa

Die Fügevarianten erreichten in Versuchen mit konstanter Verformungsrate unterschiedlich hohe Scherspannungen. Überdies wiesen Reinsilberfügungen nach Alterung verglichen mit dem Herstellungszustand teilweise bemerkenswert höhere Scherfestigkeiten auf. In Zeitstandversuchen mit konstanter, bei allen Proben identisch gewählter Belastung werden Fügungen mit niedriger Scherfestigkeit (etwa LFV_v im Herstellungszustand) verhältnismäßig stärker belastet als solche mit hoher Scherfestigkeit (LFV_v im Vakuum-Test nach Alterung in reduzierender Atmosphäre). Durch Bildung des Verhältnisses aus der Anfangsspannung im Zeitstandversuch und der maximalen Scherspannung der jeweiligen Fügevariante (aus Tab. 4.5 und 4.6) können relative Belastungsfaktoren berechnet werden, die die Zusammenhänge verdeutlichen (Tab. 4.7):

	Herstellung	oxidierend gealtert	reduzierend gealtert
LPT8	$\approx 0,9$	$\approx 0,9$	$\approx 0,8$
LF8	$\approx 0,9$	-	-
LFV_v	$\approx 1,2$	≈ 1	$\approx 0,7$

Tabelle 4.7: Relative Belastungsfaktoren bei 5 MPa Anfangsspannung im Zeitstandversuch

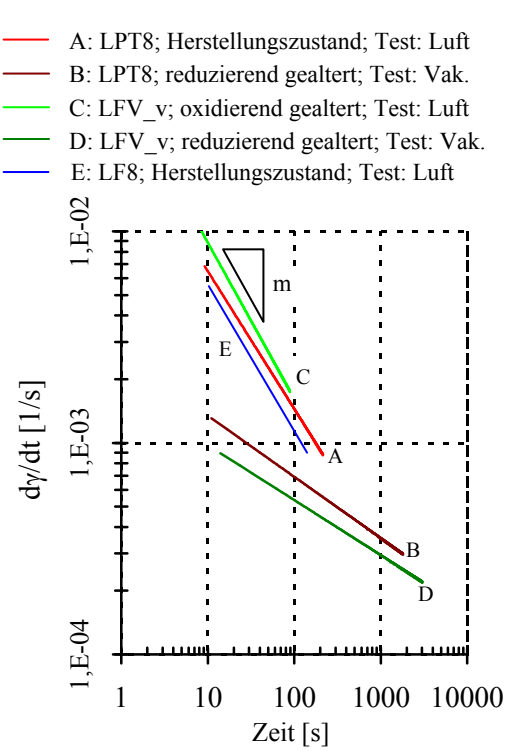


Abbildung 4.31: Scherraten bei 5 MPa konstanter Belastung über der Zeit aufgetragen (Fügungen aus Abb. 4.30)

eine LF8-Fügung im Herstellungszustand aufgenommen. Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die Zeitexponenten der Fügevarianten.

Die Vorverformung durch die schnelle Belastung im Zeitstandversuch führte bei allen Probenvarianten mit einem relativen Belastungsfaktor nahe oder größer 1 zur Überlastung der Grenzflächen und als Folge zu raschem Versagen durch Delamination der Lotmatrix von der Elektrolytoberfläche, vergleichbar mit dem Schadensmechanismus bei konstanter Verformungsrate (vgl. Abschnitt 4.2.2). Ein sekundärer Kurvenbereich mit konstanter Verformungsrate konnte nicht nachgewiesen werden. Für die Varianten mit Belastungsfaktoren $< 0,9$ konnten dagegen Zeitstandlinien mit ausgeprägten Primär- und Sekundärbereichen aufgenommen werden. In Abb. 4.30 sind exemplarisch einige Zeitstandlinien dargestellt. Werden die Daten in zeitlich differenzierter Form als Scherraten über der Zeit in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen (Abb. 4.31), so ergeben sich Geraden aus deren Steigungen die Zeitexponenten m zur mathematischen Formulierung des Primärbereichs (beschrieben nach Gl. 3.17) bestimmt werden konnten. Die Grenzen der Primärbereiche wurden in Abb. 4.30 zur Verdeutlichung farblich zugeordnet markiert. In Abb. 4.31 wurde zusätzlich

$\dot{\gamma}_I = A_I t^m$	Herstellung	oxidierend gealtert	reduzierend gealtert
\mathbf{m}_{LPT8}	-0,67	-0,85	-0,28
\mathbf{m}_{LF8}	-0,72	-	-
\mathbf{m}_{LFV_v}	-0,93	-0,74	-0,26

Tabelle 4.8: Zeitexponenten zur mathematischen Beschreibung der Primärbereiche der Zeitstandlinien

Der Vergleich ließ vermuten, dass unterschiedliche Mechanismen das Scherverhalten verschieden prozessierter Fügungen dominieren. Die Zeitstandlinien der unter $\text{Ar}4\text{H}_21\text{H}_2\text{O}$ gealterten und im Vakuum getesteten Proben zeigten vergleichsweise flache Verläufe und niedrige Zeitexponenten mit guter Übereinstimmung.

Die mikrostrukturelle Nachuntersuchung der Proben im Rasterelektronenmikroskop offenbarte Veränderungen im Schadensmechanismus gegenüber Versuchen mit konstanter Verformungsrate. Die Lotmatrix zeigte nach dem Vakuum-Test starke plastische Verformung (Abb. 4.32a). Bei einigen Proben konnten zähbruchtypische Verformungen in der Silbermatrix sowie auch teilweise plastische Verformungen des Stahls in der Nähe der Fügung nachgewiesen werden (Abb. 4.32b).

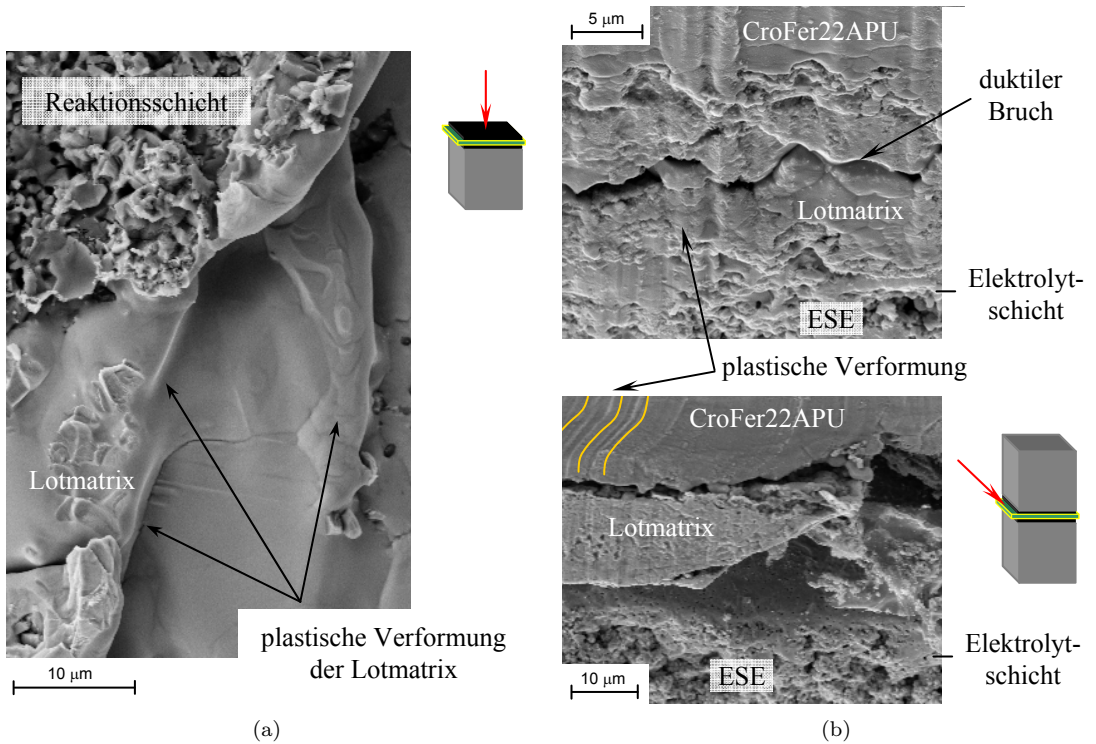


Abbildung 4.32: duktile Verformung der Lotmatrix im Vakuumtest nach Auslagerung in reduzierender Atmosphäre ($\text{Ar}4\text{H}_21\text{H}_2\text{O}$): LPT8-Fügung (a) und LFV_v-Fügung (b)

In den Zeitstandversuchen war ein hoher Grad an Gesamtscherung möglich. Die sekundären Verformungsbereiche der nach Alterung in reduzierender Atmosphäre im Vakuum getesteten Proben (Belastungsfaktor $< 0,9$!) reichen, wie aus Abb. 4.30 ersichtlich ist, weit

über die an Luft gemessenen hinaus (Belastungsfaktor $\geq 0,9$). Weitere Versuche an Fügungen im Herstellungszustand zeigten, dass im Zeitstandversuch etwa 170 - 200 % Scherung möglich sind, bevor es aufgrund starker Deformation der Lotmatrix zur Delamination an beiden Grenzflächen kommt. Werden die Fügungen jedoch überlastet, kommt es zum Versagen durch schnelle Scherung an den Grenzflächen bei vergleichsweise geringen Schergraden von etwa 75 %.

Sollen mechanische Spannungen durch Kriechen der Lotmatrix relaxiert werden, muss also Scherverformung mit Delamination an den Grenzflächen vermieden werden.

4.2.4 Relaxationsversuche und Bedeutung der Stackverspannung

Die potentielle Fähigkeit mechanische Spannungen durch Kriechverformung der Lotmatrix abzubauen, stellt einen Hauptvorteil metallischer Fügeverbindungen gegenüber konventionellen glaskeramischen SOFC-Fügetechniken dar (Kap. 2.5). Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass Kriechverformung der metallischen Lotmatrix durchaus relevant für das Scherverhalten ist, solange die Grenzflächen der Fügung nicht überlastet werden. Klassische Zeitstandversuche (vorheriger Abschnitt) werden in für innendruckbeaufschlagte oder fliehkraftbelastete Kraftwerks- und Turbinenkomponenten einsatznaher Lastkonstanz (siehe Kap. 3.2.3) bis hin zu hohen Verformungen durchgeführt. Im SOFC-Einsatz kommt es nur durch das äußere Verspannen des Stacks (etwa zur Gewährleistung der Elektrodenkontaktierungen im thermozyklischen Betrieb) zu konstanter mechanischer Druckbelastung. Diese kann aber für Fügeverbindungen als eher unkritisch gelten [105].

Bei automobilen Anwendungen kommt es durch schnelle Aufheiz- und Abkühlvorgänge wie auch durch dynamische elektrische Lastprofile zu Temperaturgradienten und -transienten. Aufgrund der Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner entstehen mechanische Spannungen, die etwa durch Kriechprozesse im Fügeverbund relaxieren können. Im isothermen Betrieb dagegen kommt es unter normalen Umständen mangels Triebkraft nicht zum Kriechen der Fügungen. Die resultierenden Kriechverformungen sind deswegen verglichen mit klassischen Zeitstandversuchen begrenzt. Diese Art der Belastung kann mit den in Kap. 3.2.3 beschriebenen Spann- und Relaxationsversuchen realitätsnäher abgebildet werden.

Versuchsführung

In Abb. 4.33 ist ein typischer Versuchsverlauf, der durch eine Aneinanderreihung mehrerer Spann- und Relaxationsversuche zustande kommt, dargestellt. Die Probe wurde zunächst mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}_1$ bis zum Spannungsmaximum τ_{Max} geschert. Anschließend wurde bei konstant gehaltener Verformung (typischerweise: $\gamma_{ges1} = 40 - 50$ %) eine erste Lastrelaxationskurve aufgenommen.

Anschließend wurde die Scherverformung mit der ursprünglichen Geschwindigkeit wieder aufgenommen. Durch die zunehmende Verformung kommt es zu Scherwegen an den Grenzflächen und als Folge von Delamination zu einer langsamen und je nach Fügevariante und Alterungsbehandlung variierenden Abnahme der Scherspannung. Nach Erreichen des quasi-stationären Spannungsendwertes τ_{V1} wurde eine weitere Lastrelaxation bei konstant gehaltener Verformung (typisch: $\gamma_{gesV1} = 300 - 400$ %) durchgeführt. Dieses Vorgehen wurde mit sukzessive gesteigerten Geschwindigkeiten ($\dot{\delta}_2 \dots \dot{\delta}_5$) bis hin zu hohen Scherverformungen ($\gamma_{gesV2} \dots \gamma_{gesV5}$) wiederholt, um die Geschwindigkeits- und Verformungsabhängigkeit der Spannungsrelaxationsraten zu untersuchen.

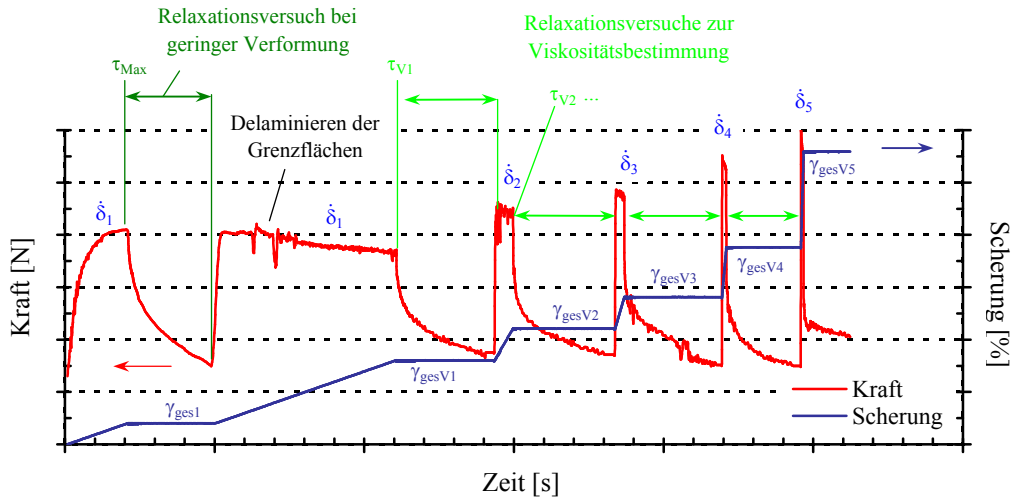


Abbildung 4.33: Versuchsführung zur Ermittlung der Scherparameter bei unterschiedlichen Verformungsgraden, Spannungen und Scherraten

Spannungsrelaxationskurven und deren Interpretation

Die Proben wurden mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $\dot{\delta}_1 = 3 \frac{\mu m}{min}$ bis zur maximalen Scherspannung (bei etwa 40 % Scherung) verformt, um bei konstant gehaltener Verformung

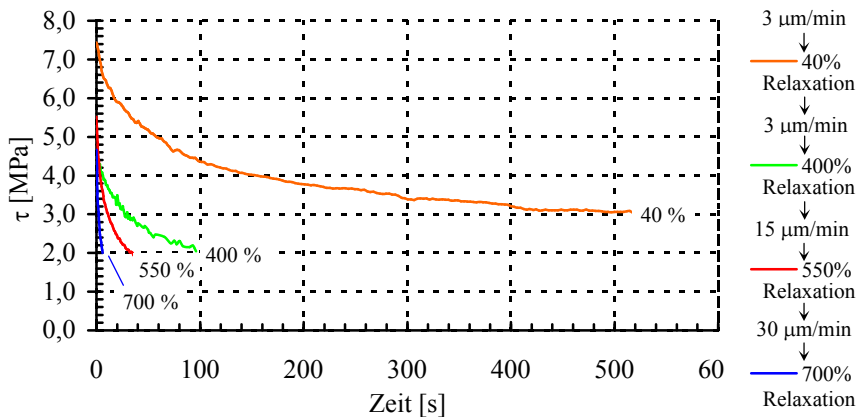


Abbildung 4.34: Gemessene Scherspannung über der Zeit (LFV_v-Fügung, gealtert an reduzierender Atmosphäre) im Relaxationsversuch bei 40, 400, 550 und 700 % Scherung

die erste Kraftrelaxationskurve aufzuzeichnen. Anschließend wurde die Verformung mit der gleichen Geschwindigkeit bis 400 % Scherung fortgesetzt und dort eine weitere Relaxationskurve aufgezeichnet. Danach wurde die Geschwindigkeit schrittweise ($\dot{\delta}_2 \dots \dot{\delta}_5 = 15, 30, 100, 300 \frac{\mu m}{min}$) erhöht. Bei 550 % und 700 % Scherung wurden weitere Lastrelaxationen durchgeführt. Die Versuche mit $\dot{\delta}_4 = 100 \frac{\mu m}{min}$ und $\dot{\delta}_5 = 300 \frac{\mu m}{min}$ wurden bis 900 und 1100 % Gesamtscherung, allerdings ohne weitere Lastrelaxationen gefahren.

In Abbildung 4.34 sind exemplarisch die sukzessive bei unterschiedlichen Schergraden (an einer Reinsilber-Fügung gegen voroxidierten CroFer22APU nach Alterung unter reduzierender Atmosphäre) gemessenen Spannungsrelaxationskurven dargestellt. Aus der zeitlichen Ableitung konnten die Spannungsrelaxationsraten bestimmt werden.

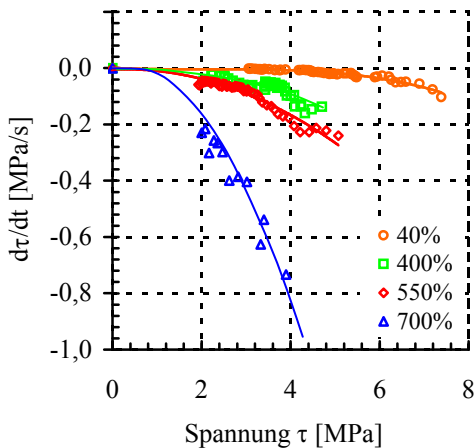


Abbildung 4.35: Gemessene Spannungsrelaxationsraten über der Spannung für die in Abb. 4.34 dargestellten Relaxationskurven

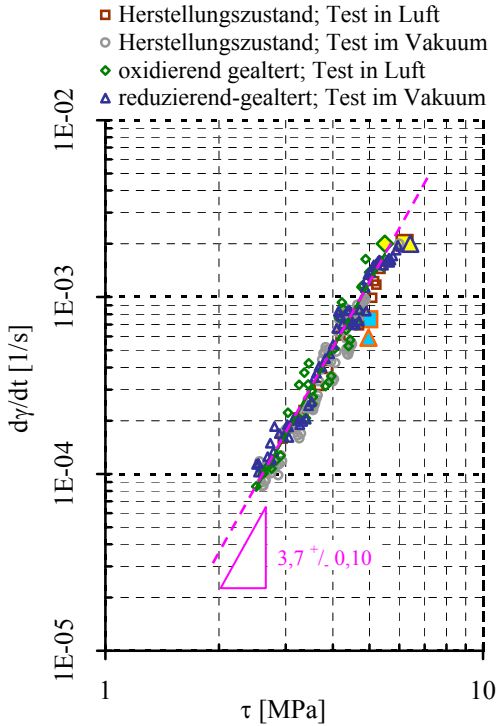
Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Abnahme der Spannung durch plastische Verformung der Lotmatrix verursacht wurde. Für den Bereich geringer Scherung ($< 60\%$) wurde demzufolge ein Zeitstandansatz (Kap. 4.2.4) zur mathematischen Beschreibung des Scherverhaltens gewählt.

Kriechparameter für sekundäres Kriechen (Scherung $< 60\%$)

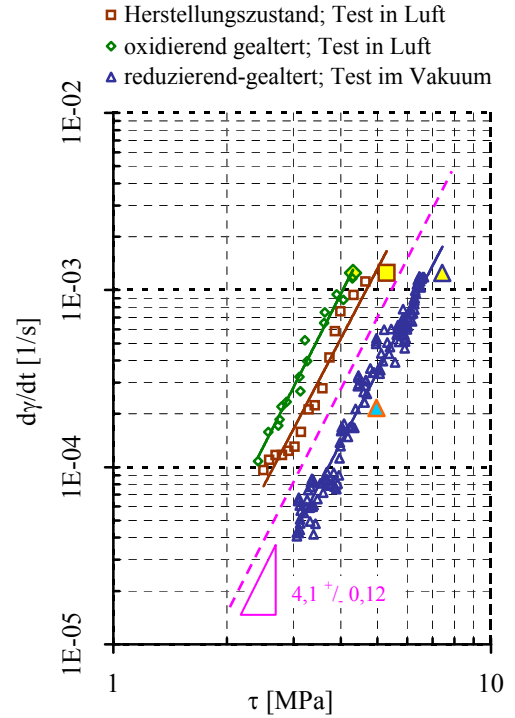
Die Prüfmaschine kann nur die Gesamtverformung $\gamma_{ges.}$ konstant regeln. Diese aber setzt sich aus der elastischen und plastischen Probenverformung zuzüglich der elastischen Maschinenverformung (siehe Formeln 3.19 und 3.20) zusammen. Soll die Gesamtverformung im Relaxationsversuch insgesamt unverändert bleiben, während sich die elastischen Anteile infolge der Lastabnahme verkleinern (siehe Kap. 3.3.2), so muss der plastische Verformungsanteil der Probe um den selben Betrag zunehmen. Obwohl es auf den ersten Blick paradox anmutet, ist es auf diese Weise möglich, im Lastrelaxationsversuch mit „konstant gehaltener Verformung“ Kriechraten, also zeitliche Änderungen der Verformung, zu bestimmen.

Eine gängige Darstellung der sekundären Kriechraten ist der „Norton-Plot“ [106]. Die Änderung der plastischen Probenverformung wird in zeitlich differenzierter Form als Scherrate über der anliegenden Scherspannung jeweils logarithmisch aufgetragen. Aus dem linearen Verhalten in Abb. 4.36a und b können die Parameter der abgewandelten „Norton-Gleichung“ (Formel 3.18) A_{II} und n für die Fügevarianten LPT8 und LFV_v ausgelesen werden.

Zum besseren Vergleich wurden die Relaxationsraten der einzelnen Versuchsläufe in Abb. 4.35 über der Spannung aufgetragen. Für die 4 Relaxationskurven ergeben sich unterschiedliche Verhältnisse zwischen anliegender Scherspannung und Relaxationsrate. Je weiter die Verformung fortschreitet, desto schneller werden auch niedrige Spannungen abgebaut. Über den getesteten Verformungsbereich (0-700 %) scheinen also die den Verformungsmechanismus bestimmenden Vorgänge Änderungen zu unterliegen. In den meisten Versuchen stellte sich die Bildung von Delaminationsrissen an den Grenzflächen als starke Schwankung in den gemessenen Kraft/Zeit-Kurven dar (Abb. 4.33). Nur bei den ersten, jeweils vor Einsetzen der Delamination durchgeführten, Relaxationsvorgängen konnte also mit einiger Si-



(a)



(b)

Abbildung 4.36: Scherrate über Scherspannung bei geringer Verformung in Abhängigkeit von der Alterungsbehandlung und der Testatmosphäre: (a) LPT8- und (b) LFV_v-Fügungen (Temperatur: 800°C)

In die Darstellungen (Abb. 4.36 a und b) wurden Ergebnisse unterschiedlicher Versuchsführungen aufgenommen. Neben den Scherraten/Scherspannungs-Wertepaaren aus den Relaxationsversuchen (offene Symbole: \square , \diamond , \triangle , \circ) wurden auch die Wertepaare der Versuche mit konstanter Verformungsrate (gelb gefüllte Symbole: \blacksquare , \blacktriangle , \blacklozenge) und die aus den Steigungen der sekundären Kriechbereiche der Zeitstandversuche (nach Alterung unter reduzierender Atmosphäre; relativer Belastungsfaktor $< 0,9$!) ermittelten Kriechraten (orange umrandete, gefüllte Symbole: \blacktriangle) verwendet. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuchsführungen zeigen gute Übereinstimmung.

- Reinsilberfügung gegen voroxidierten CroFer22APU (LFV_v)

Die Alterung in reduzierender Atmosphäre und/oder der Test im Vakuum verursachte bei Reinsilberfügungen gegen voroxidierten CroFer22APU (LFV_v) - analog zum Anstieg der maximalen Scherfestigkeit (siehe Kap. 4.2.2) - eine Parallelverschiebung der Norton-Gerade hin zu etwa 30 % höheren Spannungen. Umgekehrt bedeutet dies bei gleicher Spannung die Abnahme der Kriechrate um etwa eine halbe Größenordnung. Auch nach Alterung in Luft zeigten sich gegenüber dem Herstellungszustand Abweichungen. Der Grund für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Der Spannungsexponent der Reinsilberfügungen (LFV_v) weist keine alterungsbedingte

Veränderung auf und befindet sich mit $n_{LFV_v} = 4,1 \pm 0,12$ in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Frost und Ashby [89] geben den Spannungsexponenten von Silber mit 4,3 an. Leverant et al. [144] bestimmten im Temperaturbereich von 620 - 736°C einen Wert von 4,34.

- LPT8-Pastenfügung

LPT8-Pastenfügungen reagierten weder auf die Alterungsbehandlung noch auf den Vakuum-Test mit messbaren Veränderungen in den Kriechraten. Allerdings kann eine leichte Verschiebung des Spannungsexponenten gegenüber dem der Reinsilberfügungen festgestellt werden. Der Mittelwert des Spannungsexponenten wurde zu $n_{LPT8} = 3,7 \pm 0,10$ ermittelt und wird durch den von Goretta et al. [88] an Silber der Reinheit 99,9 % in Sauerstoff gemessenen Wert von etwa 3,5 bestätigt.

- Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Parameter der Norton-Gleichung zur Beschreibung des Scherverhaltens im Sekundärbereich sind in Tab. 4.9 zusammengefasst.

$\dot{\gamma}_{II} = A_{II}\tau^n$	LPT8		LFV_v	
Zustand/Testatm.	A_{II} [$s^{-1}MPa^{-n}$]	n [-]	A_{II} [$s^{-1}MPa^{-n}$]	n [-]
Herst./Luft	$3 \cdot 10^{-6}$	3,6	$2 \cdot 10^{-6}$	3,9
Ox./Luft	$2 \cdot 10^{-6}$	3,8	$3 \cdot 10^{-6}$	4,3
Red./Vakuum	$4 \cdot 10^{-6}$	3,9	$5 \cdot 10^{-7}$	4,1
Herst./Vakuum	$2 \cdot 10^{-6}$	3,6	-	-

Tabelle 4.9: Parameter zur Beschreibung von sekundärem Kriechen mit dem Norton-Ansatz

- Einordnung der Ergebnisse

Einige in der Vergangenheit an Silber durchgeführte Studien geben Hinweise auf die mögliche Sensitivität der Kriechrate gegenüber dem Reinheitsgrad, der Exposition in unterschiedlichen Atmosphären sowie den Testbedingungen. Für hohe Reinheitsgrade (99,999 %) sind bei hohen Temperaturen (500°C - 800°C) keine Abhängigkeiten [145] von den Testbedingungen und der Beladung des Silbers mit Sauerstoff bekannt. Bei Temperaturen zwischen 250°C und 500°C wird allerdings von Hemmung des Korngrenzgleitens durch Sauerstoff und andere Verunreinigungen berichtet [146]. Für Silber niedrigerer Reinheit (99,9 %) sind geringere Kriechraten und Reaktionen der Kriechparameter auf den Sauerstoffgehalt auch bei hoher Temperatur (900°C) nachgewiesen [88].

Verunreinigungen der Lotmatrix könnten also durchaus messbare Wirkung auf die Kriechparameter wie auch die maximale Scherfestigkeit silberbasierter SOFC-Fügesysteme entfalten. Denkbare Quellen von Verunreinigungen wären CuO-Ausscheidungen (Herstellungszustand/Alterung in Luft) oder alterungsbedingtes Auflegieren mit Elementen aus der Reaktionszone des Lotes mit der Stahloberfläche (v. A. nach Alterung unter $Ar_4H_2lH_2O$; siehe Kap. 4.1.7) oder dem Stahl selbst.

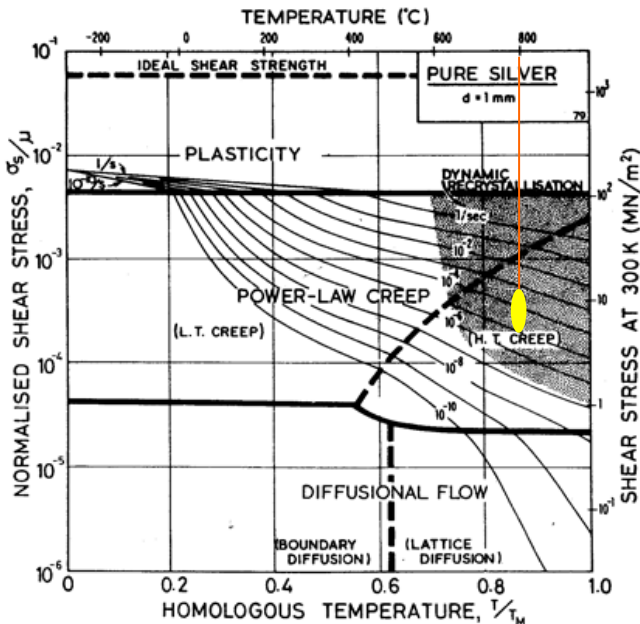
Die Werte der Spannungsexponenten (3,7 - 4,1) lassen auf Versetzungskriechen als den dominierenden Verformungsmechanismus schließen [144] (siehe auch Abb. 4.37).

In Abb. 4.37 wurde eine Einordnung der gemessenen Scherraten in die Deformations-Mechanismus-Karte für reines Silber der Korngröße 1 mm nach Frost und Ashby vorgenommen. Unter der Annahme, dass die zeitabhängige Verformung unabhängig von der Belastungsrichtung ist (Scher- und Dehnraten sich also entsprechen), kann eine Umrechnung der

im Scherversuch anliegenden Scherspannung τ in die Normalspannung σ mit Hilfe des sog. „Taylor-Faktors“ \bar{M} nach

$$\sigma = \bar{M} \tau. \quad (4.4)$$

erfolgen [106]. Dieser gibt das Verhältnis zwischen angelegter Normalspannung und der mittleren an den Gleitsystemen des Werkstoffs wirksamen Scherspannung an. Für kubisch flächenzentrierte, polykristalline Werkstoffe wird der Taylor-Faktor meist mit 3,06 angegeben [147, 148].



Mit:

$$\mu = G_{\text{RT}} = 26,4 \text{ GPa}; [89]$$

$$\sigma_S = \sigma / \sqrt{3}; [89]$$

Abbildung 4.37: Einordnung der Ergebnisse in die Deformations-Mechanismus-Karte für Silber nach Frost und Ashby [89]

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Füge Systeme liegen demnach im sog. „Power-Law-Creep“- Bereich, also dem Bereich des Potenzgesetz-Kriechens nach Norton. Die Vorgehensweise, das Verformungsverhalten der Fügungen bei kleinen Scherungen mit einem Norton-Ansatz zu beschreiben, kann so bestätigt werden. Auch die gemessenen Kriechraten zeigten gute Übereinstimmung mit den in der Verformungs-Mechanismus-Karte enthaltenen Werten des Reinmetalls. Hier ist anzumerken, dass die Korngröße einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Kriechraten kubisch-flächenzentrierter Metalle wie Silber hat. Die Korngröße des Silbers in Fügeverbindungen ist sicherlich kleiner als 1 mm anzusetzen. Eine Verringerung des Korndurchmessers führt im Allgemeinen zur Zunahme der Kriechraten (siehe [89]).

Als Fazit kann somit festgehalten werden, dass die Kriechparameter der Fügungen recht gut mit denen von reinem Silber übereinstimmen und somit in guter Näherung mit den zur Verfügung stehenden Literaturdaten behandelt werden können. Diese Aussage gilt allerdings nur für den Fall, dass die Grenzflächen nicht überlastet werden.

Rheologischer Ansatz für Schergrade ≥ 60 %

Zur Auswertung der Schervorgänge an den Grenzflächen wurden die Spannungsrelaxationskurven bei hohen Verformungsgraden von 300, 400, 550 und 700 % herangezogen und mit dem in Kap. 3.3 beschriebenen rheologischen Modell analysiert. Zusammenhänge zwischen Scherrate und formaler Viskosität wurden so etabliert. In doppelt-logarithmischer Darstellung der Viskosität über der Scherrate sollten sich Geraden ergeben, die mit einer Wurzelfunktion der Form

$$\eta = R \sqrt{\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^v} \quad (4.5)$$

linearisiert werden können. Dabei stellt R eine Konstante und v den aus der Steigung der Linearisierungskurve ablesbaren Geschwindigkeitsexponenten dar. In Abbildung 4.38 ist exemplarisch der Verlauf der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit für zunehmende Gesamtverformung einer Reinsilberfügung gegen voroxidierten CroFer22APU (LFV_v) nach Alterung in reduzierender Atmosphäre dargestellt.

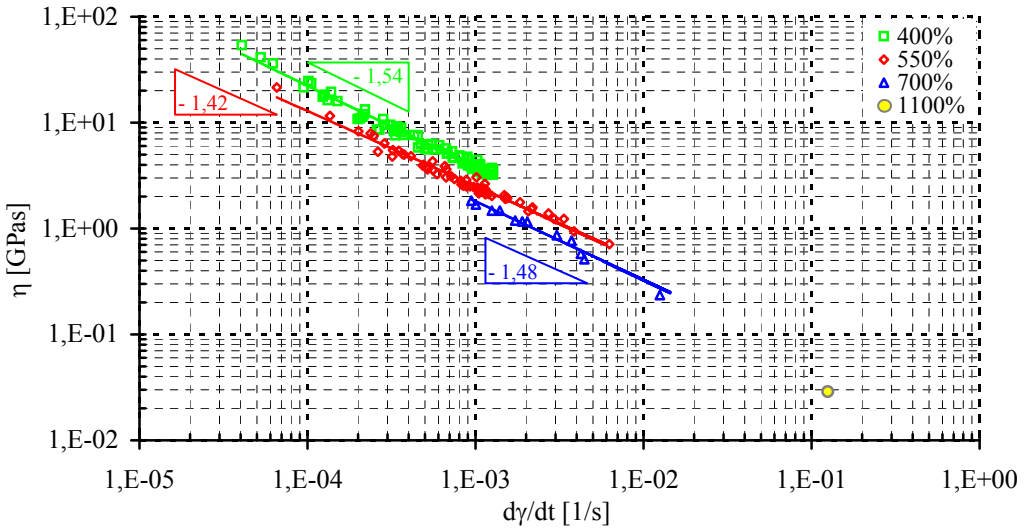


Abbildung 4.38: Viskosität einer LFV_v-Fügung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre (Vakuumtest)

Die offenen Symbole repräsentieren die Daten aus den Relaxationsversuchen. In die Darstellung wurde zusätzlich ein Wertepaar Schergeschwindigkeit/Viskosität aufgenommen, das aus einem quasi-stationären Spannungsplateau bei hoher Verformung (● 1100 %) und hoher Schergeschwindigkeit ($\frac{d\gamma}{dt} = 0,125 \frac{1}{s} \approx 300 \frac{\mu m}{min}$) bestimmt wurde. Da es allerdings nur in wenigen Fällen zur Ausbildung eines echten Plateaus konstanter Scherspannung kam, wurde auf die Bestimmung des Parameters τ_i zur Quantifizierung innerer Reibung (siehe Gl. 3.14) verzichtet.

Im getesteten Geschwindigkeitsbereich liegt eine leicht unterproportionale Abnahme der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit vor. Die Viskosität ist somit abhängig von der Beanspruchung. Dies ist charakteristisch für nicht-Newtonsche - sogenannte „strukturviskose“ - Schervorgänge, in denen es in Folge der Verformung zu Strukturveränderungen kommt [109].

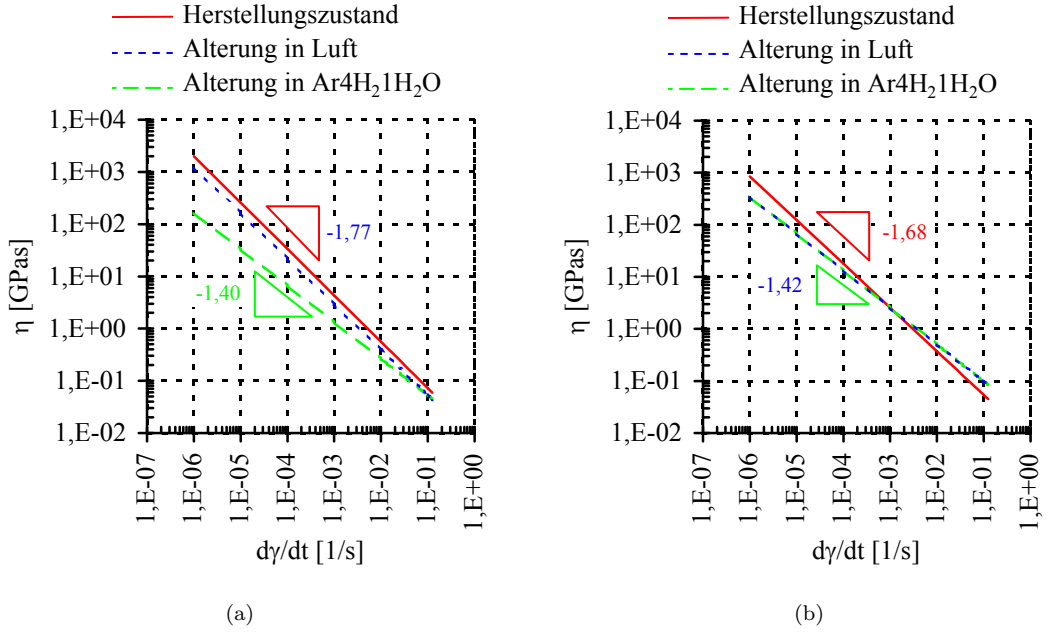


Abbildung 4.39: Scherverhalten (800°C) im Herstellungszustand und nach Alterung in Luft sowie Ar4H21H2O (Vakuum-Test): (a) LPT8- und (b) LFV_v-Fügungen

Die Geschwindigkeitsexponenten zeigen für zunehmende Scherung eine leicht abnehmende Tendenz (Abb. 4.38). Ein reibungsbedingtes „Abflachen“ von Oberflächenunebenheiten, verursacht durch das Abgleiten der Scherflächen aneinander, könnte der Grund hierfür sein. Alle Fügungen verhielten sich bei hohen Schergraden (> 60 %) ähnlich. Die Alterungsbehandlung in unterschiedlichen Atmosphären hatte bei hohen Gesamtscherverformungen (also außerhalb des für Kriechverformung der Lotmatrix relevanten Bereichs) außer einer geringfügigen Abnahme der Geschwindigkeitsexponenten keine nennenswerten Änderungen der Schercharakteristika zur Folge. In Tabelle 4.10 sind die Parameter R und v zur mathematischen Beschreibung des Scherverhaltens für alle Fügevarianten zusammengefasst.

$\eta = R\sqrt{\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^v}$	LPT8		LFV_v	
Zust./Testatm.	R [GPa $^{\frac{v}{2}}$]	v [-]	R [GPa $^{\frac{v}{2}}$]	v [-]
Herst./Luft	$8,2*10^{-3} \pm 1*10^{-3}$	$-1,77 \pm 0,05$	$7,8*10^{-3} \pm 8*10^{-4}$	$-1,68 \pm 0,08$
Ox./Luft	$7,1*10^{-3} \pm 1*10^{-3}$	$-1,74 \pm 0,08$	$1,9*10^{-2} \pm 9*10^{-4}$	$-1,42 \pm 0,07$
Red./Vakuu	$1,1*10^{-2} \pm 2*10^{-3}$	$-1,40 \pm 0,14$	$1,9*10^{-2} \pm 7*10^{-4}$	$-1,42 \pm 0,07$

Tabelle 4.10: Parameter zur Beschreibung des Scherverhaltens bei hohen Schergraden

Wie in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, kam es trotz Delaminationerscheinungen und hohen maximalen Verformungsgraden (bis 1100 %) in keinem der Scherversuche zu katastrophalem Versagen. Auch nach dem Haftungsverlust an den Grenzflächen erreichten die Fügungen nennenswert hohe Scherspannungen (siehe Abb. 4.29 und 4.33). Der Grund für das Phänomen der „Resthaftung“ konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Allerdings wurden in der Silbermatrix gescherter Proben häufig mikrostrukturelle Materialformationen mit Größen im Submikrometerbereich an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche nachgewiesen, die die Anwesenheit einer dünnen, viskosen Phase andeuten könnten (Abb. 4.40).

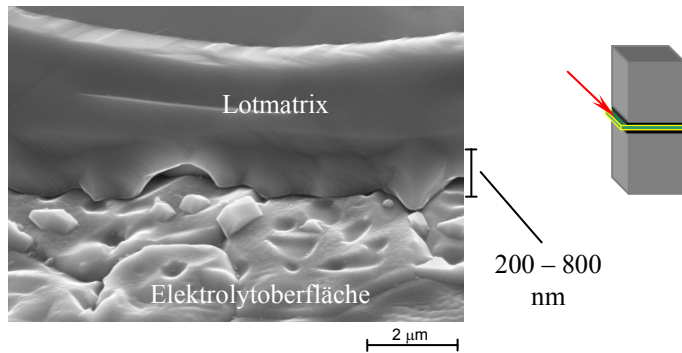


Abbildung 4.40: Dünne Materialschicht (200 - 800 nm) an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche nach Scherung bei 800°C

Abschließend sollte in diesem Zusammenhang aber auch die Faszination mikrostruktureller Erscheinungsformen in ihrer morphologischen Variantenvielfalt mit einer erstmalig entdeckten Kreatur gewürdigt werden.

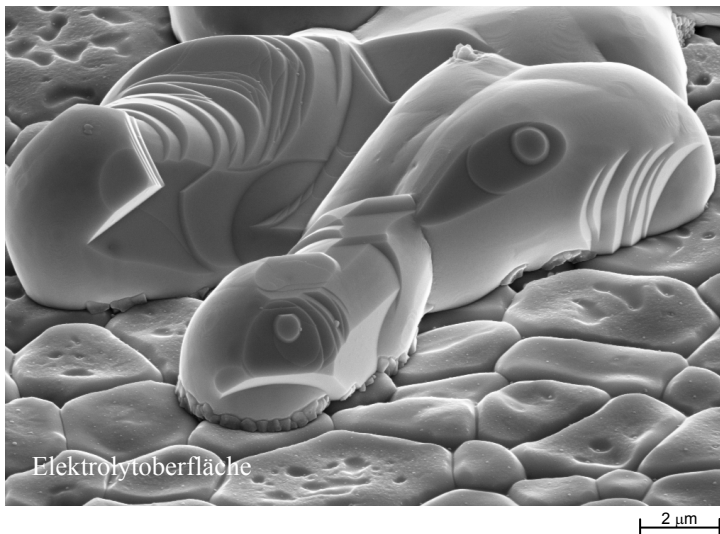


Abbildung 4.41: Der Steinbeißer bei der Nahrungsaufnahme

Ein wahrhaft alternativer Erklärungsansatz für die Haftung des Lotes an der Elektrolytoberfläche wird so durch den Nachweis des gemeinen „Steinbeißers“ an der Elektrolytoberfläche gestützt. Diese extrem seltene Spezies wurde bisher allerdings nur in Silber nachgewiesen. Sie ernährt sich vorzugsweise von Oxidkeramiken. Die Vorliebe des gutmütigen Zeitgenossen für das Anknabbern der Elektrolytoberfläche ist offensichtlich (siehe Abb. 4.41). Spekulationen über verbesserte Haftung auf strukturierten Oberflächen stehen dem geneigten Betrachter frei.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verformungs- und Schädigungsverhalten von Keramik/Metall-Lötverbindungen für SOFC-Stacks thermomechanisch untersucht. Verfahren zur Analyse von Schichtsystemen und für die mechanische Charakterisierung von Fügeverbindungen wurden adaptiert und weiterentwickelt, um zu einem grundlegenden Verständnis der mechanischen Eigenschaften von Lötverbindungen zu gelangen.

Ausgangspunkt waren RAB-Reaktivlote mit CuO-Zuschlag in einer inerten Silbermatrix (Variante: LPT8), die seit einigen Jahren zunehmend Bedeutung in der Entwicklung automobilgeeigneter SOFC-Systeme gewinnen. Praxiserfahrungen mit RAB-Lotsystemen im realen SOFC-Einsatz sowie die Aufarbeitung des Schrifttums führten im Verlauf der Arbeit zur Entscheidung, den konventionellen RAB-Loten bezüglich des Alterungsverhaltens verbesserte CuO-freie Fügevarianten gegenüberzustellen.

Für die thermomechanische Charakterisierung wurden Probengeometrien gewählt, die stackähnliche Belastungen der Fügeverbindungen zuließen. In diesen praxisnahen Tests konnten modellhafte Vorstellungen der Verformungs- und Schädigungsmechanismen entwickelt werden:

Im Herstellungszustand von RAB-Zellfügungen (Verbindung der SOFC mit dem metallischen Gehäuse) stellt die SOFC selbst aufgrund ihrer begrenzten Bruchenergie von etwa $20 - 40 \frac{J}{m^2}$ in Zugbelastung bei Raumtemperatur die versagensauslösende Komponente des Fügeverbunds dar.

Die mechanische Integrität der RAB-Lötung selbst wird durch die Bruchenergie der im Lötprozess an der Stahloberfläche entstehenden oxidischen Reaktionsschicht limitiert. Die thermische Alterung (insbesondere unter reduzierenden Bedingungen) führt zu chemischen Veränderungen der Reaktionsschicht und damit einhergehend zur Verringerung der Schichthaftung. Für den sicheren Betrieb des SOFC-Stacks über viele thermische Zyklen erscheint dieses Niveau ($G_{SS} = 15 - 43 \frac{J}{m^2}$) nicht ausreichend.

Kupferoxidfreie Lote bilden dünnere, kompaktere und dadurch mechanisch wesentlich stabilere Reaktionsschichten mit der Stahloberfläche aus und erreichen im Herstellungszustand deswegen deutlich höhere Bruchenergien. Mit der Voroxidationsbehandlung der zu fügenden Stahloberfläche (Fügevariante LFV_v) konnte die alterungsbedingte Verschlechterung der Schichthaftung auf ein akzeptables Niveau verringert ($G_{SS} \approx 135 \frac{J}{m^2}$) und so ein deutlich höheres Potential für den Dauerbetrieb erschlossen werden. Allerdings sind weitere Tests über längere Betriebszeiträume (im Rahmen dieser Arbeit wurde über eine Dauer von 500 h getestet) notwendig, um eine sichere abschließende Aussage zum Potential CuO-freier Fügungen

vornehmen zu können.

Die Fähigkeit thermisch induzierte Spannungen durch Kriechprozesse zumindest teilweise abbauen zu können, wird in der Regel als größter Vorteil metallischer Lotsysteme gegenüber konventionellen, auf spröder Glaskeramik basierenden SOFC-Fügetechniken bewertet. In Hochtemperaturscherversuchen konnte Kriechen der Silbermatrix nachgewiesen werden. Allerdings erwiesen sich auch hier die Grenzflächen zu den Fügepartnern (Elektrolytschicht der SOFC und Stahloberfläche des Gehäuses) als versagensbestimmend. Wurden die Verbindungen mechanisch überlastet, kam es zu raschem Versagen durch Delamination an den Grenzflächen. Bei intermediären Temperaturen (550°C und 675°C) versagten die Fügungen durch Delamination an der Lot/Stahl-Grenzfläche, bei 800°C (Betriebstemperatur des Stacks) dagegen vorwiegend an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche. Belastung unterhalb der maximalen Scherfestigkeit führte zum Kriechen der metallischen Lotmatrix bis es aufgrund zunehmender Deformation zu Delaminationseffekten überwiegend an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche kam.

Die Norton-Spannungsexponenten der Fügevarianten LPT8 ($\text{Ag}_8\text{CuO}_{0,5}\text{TiH}_2$) und LFV_v (reines Silber gegen voroxidierten Stahl) für sekundäres Kriechen wurden zu 3,7 und 4,1 bestimmt und befinden sich damit in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten. Das viskoplastische Verhalten der Fügungen bei „geringen“ Verformungen ($< 60\%$ Scherung) kann somit zukünftig in guter Näherung mit den in der Literatur bekannten Kriechdaten von Silber behandelt werden.

Das Versagen in Scherbelastung bei 800°C fand überwiegend an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche statt. Dementsprechend führte die chemische Veränderung der Reaktionszone des Lotes mit dem Stahl aufgrund thermischer Alterung unter oxidierender Atmosphäre nicht zu merklichen Veränderungen der mechanischen Eigenschaften. Anders stellte sich dies bei Alterung unter reduzierender Atmosphäre dar. Kupferoxid- und Titan-freie Fügungen (LFV_v) erreichten im Vakuum-Test nach Alterung in $\text{Ar}_4\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$ verbesserte mechanische Eigenschaften. Um die Ursache für dieses Verhalten zu finden, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Auf das Scherverhalten bei hohen Verformungen ($> 60\%$ Scherung) wurde ein rheologisches Modell angewendet. Alle Fügungen wiesen mit einer Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit nicht-newtonsches Verhalten auf, das mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden kann. Die Fügungen übertrugen auch nach hoher Verformung (1100 % Scherung) hohe Lasten. Es kam in keinem Falle zum Totalversagen. Die Ursache für diese „Resthaftung“ konnte nicht geklärt werden und stellt einen interessanten Anknüpfungspunkt für weitergehende Untersuchungen dar.

Anhand von Dreipunkt-Biegeversuchen bei Raumtemperatur an kupferoxid-freien Fügungen (LFV) konnte zudem ausreichend hohe Schichthaftung an der Stahloberfläche nachgewiesen werden, um Spannungsrelaxation durch plastische Verformung der Lotmatrix auch beim Abkühlen der Fügungen zu ermöglichen. Bei RAB-Loten (CuO -haltig) konnte mit dieser Testmethode keine plastische Verformung der Lotmatrix erreicht werden, da es vorher zum Versagen der Reaktionsschicht kam.

Diese Beobachtungen wurden durch die Ergebnisse von Thermoschockversuchen bestätigt, in denen RAB-Fügungen nach spätestens 150 Zyklen eine beginnende Abnahme ihrer Raumtemperaturbruchenergie zeigten. Kupferoxidfreie Fügungen behielten bis 200 Zyklen ihre anfängliche Bruchenergie bei.

Als zusammenfassendes Fazit bleibt festzuhalten, dass bisherige RAB-Lote - vor allem für automobiler Anwendungen - gegenüber konventionellen auf Glaskeramiken basierenden SOFC-Fügetechniken Vorteile besitzen. Aufgrund nicht ausreichender mechanischer Grenzflächenstabilität und Versagenstoleranz können diese Vorteile im Dauerbetrieb bisher allerdings keineswegs voll zur Geltung kommen.

Die Entwicklung metallischer Lotsysteme für den SOFC-Einsatz sollte sich dementsprechend zukünftig stärker als bisher auf die Reaktionen und mikrostrukturellen Effekte an den Grenzflächen konzentrieren.

Literaturverzeichnis

- [1] HENNE, R. ; SCHILLER, G. ; WETZEL, F. J. ; MENZLER, N. H. ; GREINER, H.: Hochtemperatur-Brennstoffzellen - von der Komponentenentwicklung zum System. In: *FVS Themenhefte 2004* (2004), S. 84–91
- [2] SINGHAL, S. C.: Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile and Military Applications. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 405–410
- [3] WETZEL, F. J. ; PROSS, E. ; SCHILLER, G.: Die keramische Brennstoffzelle als Energiewandler für die Stromerzeugung im Auto. In: *FVS Themenhefte 2004* (2004), S. 118–123
- [4] GÖSCHL, B.: R+D Presentation of the SOFC Prototype Vehicle, 16. Februar 2001. In: *BMW Corporate Communications, Media Information* (2001)
- [6] HOLTAPPELS, P.: SOFC System Operating Strategies for Mobile Applications. In: *Fuel Cells* (2005), Nr. 4, S. 499–508
- [5] ZIZELMAN, J. ; SHAFFER, S. ; MUKERJEE, S.: Solid Oxide Fuel Cell Auxiliary Power Unit - A Development Update. In: *SAE Technical Paper Series* (2002), Nr. 2002-01-0411
- [7] SINGHAL, S. C. ; KENDALL, K.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Application*. Elsevier Limited; ISBN 1856173879, 2003
- [8] LAMP, P. ; TACHTLER, J. ; FINKENWIRTH, O. ; MUKERJEE, S. ; SHAFFER, S.: Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications. In: *Fuel Cells* (2003), Nr. 3, S. 1–7
- [9] MALZBENDER, J. ; STEINBRECH, R. W. ; SINGHEISER, L. ; BATFALSKY, P.: Fracture Energies of Brittle Sealants for Planar Solid Oxide Fuel Cells. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26 (2005), Nr. 4, S. 285–291
- [10] HALDANE, M. A. ; ETSELL, T. H.: Fabrication of Composite SOFC Anodes. In: *Materials Science and Engineering* 121 (2005), S. 120–125
- [12] KIM, J. Y. ; HARDY, J. S. ; WEIL, K. S.: Novel Metal-Ceramic Joining for Planar SOFCs. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), Nr. 5, S. J52–J58
- [11] MALZBENDER, J. ; STEINBRECH, R. W. ; SINGHEISER, L.: Determination of the Interfacial Fracture Energies of Cathodes and Glass Ceramic Sealants in a Planar Solid-Oxide Fuel Cell Design. In: *J. Mater. Res.* 18 (2003), Nr. 4, S. 929–934
- [13] FERGUS, J. W.: Sealants for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), S. 46–57

- [14] IVERS-TIFFEE, E.: *Werkstoffe für die Energie- und Umwelttechnik*. Vorlesungsskript Universität Karlsruhe, 2000
- [15] LEDJEFF, K.: *Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung*. C.F. Müller-Verlag, 1995
- [16] STEELE, B. C. H.: Materials for Fuel-Cell Technologies. In: *Nature* 414 (2001), S. 345–352
- [17] YOKOKAWA, H. ; SAKAI, N. ; HORITA, T. ; YAMAJI, K.: Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials. In: *Fuel Cells* 1 (2001), Nr. 2, S. 117–131
- [18] MINH, N. Q.: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Allied Signal Inc., Torrance California. Elsevier Science, 1995
- [19] MINH, N. Q.: Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications. In: *Solid State Ionics* 174 (2004), S. 271–277
- [20] HOLTAPPELS, P.: Fabrication and Performance of Advanced Multi-Layer SOFC Cathodes. In: *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), S. 41–48
- [21] SAKAI, N. ; YOKOKAWA, H. ; HORITA, T. ; YAMAJI, K.: Lanthanum Chromite-Based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 (2004), Nr. 1, S. 23–30
- [22] WEIL, K. S. ; COYLE, C. A. ; DARSELL, J. T. ; XIA, G. G. ; HARDY, J. S.: Effects of Thermal Cycling and Thermal Aging on the Hermeticity and Strength of Silver-Copper Oxide Air-Brazed Seals. In: *Journal of Power Sources* 152 (2005), S. 97–104
- [23] WIPPERMANN, K.: Elektrochemische Prozesse in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. In: *26. IFF-Ferienkurs, Institut für Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich* (1995)
- [24] CHAROJROCHKUL, S. ; CHOY, K. L. ; STEELE, B. C. H.: Cathode/Electrolyte Systems for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated Using Flame Assisted Vapour Deposition Technique. In: *Solid State Ionics* 121 (1999), S. 107–113
- [25] SKINNER, S. J.: Recent Advances in Perovskite-Type Materials for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. In: *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001), S. 113–121
- [26] SIMNER, S. P. ; SHELTON, J. P. ; ANDERSON, M. D. ; STEVENSON, J.W.: Interaction Between $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ SOFC Cathode and YSZ Electrolyte. In: *Solid State Ionics* 161 (2003), S. 11–18
- [27] MAGUIRE, E. ; GHARBAGE, B. ; MARQUES, F. M. B. ; LABRINCHA, J. A.: Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs. In: *Solid State Ionics* 127 (2000), S. 329–335
- [28] JUHL, M. ; PRIMDAHL, S. ; MANON, C. ; MOGENSEN, M.: Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes. In: *Journal of Power Sources* 61 (1996), S. 173–181
- [29] EGUCHI, K.: An Investigation of Anode Material and Anodic Reaction for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 16.-21. Mai 1993, Honolulu* (1993)

- [30] SETOGUCHI, T.: Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 10, S. 2875
- [31] BRANDNER, M.: *Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4238, 2006
- [32] PICCARDO, P. ; CHEVALIER, S. ; MOLINS, R. ; VIVIANI, M. ; CABOCHE, G. ; BARBUCCI, A. ; SENNOUR, M. ; AMENDOLA, R.: Metallic Interconnects for SOFC: Characterization of their Corrosion Resistance in Hydrogen/Water Atmosphere and at the Operating Temperatures of Differently Coated Metallic Alloys. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), S. 4471–4475
- [33] ALMAN, D. E. ; JABLONSKI, P. D.: Low Coefficient of Thermal Expansion (CTE) Nickel Base Superalloys for Interconnect Applications in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). In: *The Minerals, Metals and Materials Society - Superalloys 2004* (2004), S. 617
- [34] IWATA, T. ; ENAMI, Y.: Analysis of Fuel Utilization Performance of Round Substrate Planar Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (March 1998), Nr. 3, S. 931–935
- [35] BARFOD, R. ; KOCH, S. ; LIU, Y. L. ; LARSEN, P. H. ; HENDRIKSEN, P. V.: In: *Proceedings of the Electrochemical Society (SOFC VIII)* (2003), S. 1158–1166
- [36] LARA, C. ; PASCUAL, M. J. ; PRADO, M. O. ; DURÁN, A.: In: *Solid State Ionics* 170 (2004), Nr. 3-4, S. 201–208
- [37] LARA, C. ; PASCUAL, M. J. ; PRADO, M. O. ; DURÁN, A.: In: *J. Non-Crystalline Solids* 348 (2004), S. 149–155
- [38] WEIL, K. S. ; COYLE, C. A. ; HARDY, J. S. ; KIM, J. Y. ; XIA, G. G.: Alternative Planar SOFC Sealing Concepts. In: *Fuel Cells Bulletin* (Mai 2004), S. 11–16
- [39] YANG, Z. G. ; STEVENSON, J. W. ; MEINHARDT, K. D.: Chemical Interactions of Barium-Calcium-Aluminosilicate-Based Sealing Glasses with Oxidation Resistant Alloys. In: *Solid State Ionics* 160 (June 2003), Nr. 3-4, S. 213–225
- [40] BRAM, M. ; RECKERS, S. ; DRINOVAC, P. ; MOENCH, J. ; STEINBRECH, R. W. ; BUCHKREMER, H. P. ; STOEVEER, D.: In: *Proceedings of the Electrochemical Society (SOFC VIII)* (2003), S. 888–897
- [41] HOYES, J. R.: A Commercial Sealing Material Suitable for Solid Oxide Fuel Cell Applications. In: *Proceedings of the 6th European Solid Oxide Fuel Cells Forum; Luzern, Schweiz* (2004), S. 834–839
- [42] WIENER, F.: *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4244; ISSN 0944-2952; <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>, 2006
- [43] CHOU, Y. S. ; STEVENSON, J. W.: Mid-Term Stability of Novel Mica-Based Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of Power Sources* 115 (2003), S. 274–278
- [44] CHOU, Y. S. ; STEVENSON, J. W.: Novel Silver/Mica Multilayer Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells: The Effect of Thermal Cycling and Material Degradation on Leakage Behaviour. In: *Journal of Materials Research* 18 (2003), Nr. 9, S. 2243–2250

- [45] CHOU, Y. S. ; STEVENSON, J. W.: Novel Infiltrated Phlogopite Mica Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of Power Sources* 135 (2004), S. 72–78
- [46] MURARI, A. ; ALBRECHT, H. ; BARZONA, A. ; CURIOTTO, S. ; LOTTO, L.: An Upgraded Brazing Technique to Manufacture Ceramic-Metal Joints for UHV applications. In: *Vacuum* 68 (2003), S. 321–328
- [47] HANSON, W. B. ; IRONSIDE, K. I. ; FERNIE, J. A.: In: *Acta Materialia* 48 (2000), S. 4673–4676
- [48] MIZUSAKI, J. ; TAGAWA, H.: Nonstoichiometry and Thermochemical Stability of the Perovskite-Type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. In: *Solid State Ionics* 49 (1991), S. 111–118
- [49] TUCKER, M. C. ; JACOBSON, C. P. ; JONGHE, L. C. D. ; VISCO, S. J.: A Braze System for Sealing Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal of Power Sources* 160 (2006), Nr. 2, S. 1049–1057
- [50] SUN, Y. S. ; DRISCOLL, J. C.: A New Hybrid Power Technique Utilizing a Direct Copper to Ceramic Bond. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 23 (1976), Nr. 8, S. 961–967
- [51] SCHÜLER, C. C. ; STUCK, A. ; BECK, N. ; KESER, H. ; TÄCK, U.: Direct Silver Bonding - An Alternative for Substrates in Power Semiconductor Packaging. In: *Journal of Materials Science* 11 (2000), S. 389–396
- [52] WEIL, K. S. ; KIM, J. Y. ; HARDY, J. S.: Development of Brazing Technology for Use in High-Temperature Gas Separation Equipment. In: *17th Annual Conference on Fossil Energy Materials, 22.-24. April 2003; Baltimore, Maryland* (2003)
- [53] LAMB, M. C. ; CAMARDELLO, S. J. ; MEIER, A. M. ; WEIL, K. S. ; HARDY, J.S.: Brazing of Porous Alumina to Monolithic Alumina with Ag-CuO and Ag-V₂O₅ Alloys. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 26 (2005), Nr. 3, S. 391–398
- [54] PAVLINA, E. J. ; MEIER, A. M. ; MONTELEONE, P. ; WEIGNER, J. D.: Development of Silver-Metal Oxide Reactive Air Braze Alloys for Electroding PZT Ceramics. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Nr. 3, S. 705–713
- [55] WEIL, K. S. ; DARSELL, J. T.: Brazing Technology for Gas Separation Membranes: The Effect of Palladium Addition on the Properties of $AgCuO_x$ Based Air Brazes. In: *19th Annual Conference on Fossil Energy Materials, 9.-11. Mai 2005; Knoxville, Tennessee* (2005)
- [56] KARAKAYA, I. ; THOMPSON, W. T.: The Ag – O (Silver-Oxygen) System. In: *Journal of Phase Equilibria* 13 (1992), Nr. 2, S. 137–142
- [57] C.VACHER, H.: in: *Metals Handbook*. American Society of Metals, 1948. – 1151 S.
- [58] KOPPITZ, T. ; FEDERMANN, D. ; REICHLER, S. ; REISGEN, U. ; REMMEL, J. ; ZERFASS, H. R.: Weiterentwicklung des Reactive-Air-Brazing (Reaktionslöten an Luft) als Fügetechnik für Werkstoffkombinationen der Hochtemperaturbrennstoffzelle. In: *DVS-Berichte Band 243* (2007), S. 124–129
- [59] BGIA: *GESTIS-Stoffdatenbank: Datenblatt Ag*. http://biade.itrust.de/scripts/bgia_phL.de.pl, 2007

- [60] ASSAL, J. ; HALLSTEDT, B. ; GAUCKLER, L. J.: Thermodynamic Assessment of the Silver-Oxygen System. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 12, S. 3054–3060
- [61] KNACKE, O. ; MEIXNER, M.: Blasenbildung im erstarrenden Silber. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 59 (1968), S. 114–117
- [62] MANHARDT, H. ; LUPTON, D. F. ; STENGER, B. ; WARKENTIN, O. ; HECK, R.: Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings sowie eines Rohrtarget. In: *Europäische Patentschrift* (2002), Nr. EP 1331208B1
- [63] CHATAIN, D. ; CHABERT, F. ; GHETTA, V.: New Experimental Setup for Wettability Characterization under Monitored Oxygen Activity: II, Wettability of Sapphire by Silver-Oxygen Melts. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), S. 197–201
- [64] NISHIURA, H. ; SUZUKI, R. O. ; ONO, K. ; GAUKLER, L.: Experimental Phase Diagram in the $Ag - Cu_2O - CuO$ System. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 8, S. 2181–87
- [65] HANSEN, M. ; ANDERKO, K.: *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York, 1958
- [66] TAMMAN, G. ; OElsen, W.: The Solubility of Chromium in Liquid Silver and Molybdenum and Tungsten in Liquid Tin. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 239 (1967), S. 1029–1029
- [67] TAMMAN, G. ; OElsen, W.: In: *Zeitschrift für Anorganische Chemie* 186 (1930), S. 277–279
- [68] SWARTZENDRUBER, L. J.: The $Ag - Fe$ (Silver-Iron) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984), Nr. 6, S. 560–564
- [69] KARAKAYA, I. ; THOMPSON, W. T.: The $Ag - Mn$ (Silver-Manganese) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990), Nr. 5, S. 480–486
- [70] THOMAS, L.: Solubility of Hydrogen in Solid Copper, Silver and Gold Obtained by a Rapid Quench and Extraction Technique. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 239 (April 1967), S. 485–489
- [73] BAIRD, J. K. ; KING, T. R. ; STEIN, C.: Diffusion of Oxygen in Silver. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999), S. 891–894
- [71] EICHENAUER, W. ; MUELLER, G.: Diffusion and Solubility of Oxygen in Silver. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 53 (1962), S. 321–324
- [72] RICKERT, H. ; WAGNER, H. ; STEINER, R.: Elektrochemische Messung der Sauerstoff-Aktivität und -Diffusion in Metallen mit Zirkondioxid als Festelektrolyt. In: *Chemie Ingenieur Technik* 38. Jahrg. (1966), Nr. 6, S. 618–622
- [74] KATSUTA, H. ; MCLELLAN, R. B.: Diffusivity of Hydrogen in Silver. In: *Scripta Metallurgica* 13 (1979), S. 65–66
- [75] SINGH, P. ; YANG, Z. ; VISWANATHAN, V. ; STEVENSON, J. W.: Observations on the Structural Degradation of Silver During Simultaneous Exposure to Oxidizing and Reducing Environments. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 13 (2004), Nr. 3, S. 287–294

- [76] GRAFF, M.: *Einfluß oxidischer Zusätze auf die Phasenbildung und die Schalteigenschaften von Kontaktwerkstoffen auf Silber/Zinnoxid-Basis*. Dissertationsschrift der Technischen Universität Darmstadt, 2001
- [77] WESSEL, G.: Messung von Dampfdrucken und Kondensationskoeffizienten an Eisen, Cadmium und Silber. In: *Zeitschrift für Physik* 130 (1951), S. 539–548
- [78] MEULENBERG, W. A. ; TELLER, O. ; FLESCHE, U. ; BUCHKREMER, H. P. ; STOEVEER, D.: Improved Contacting by the Use of Silver in Solid Oxide Fuel Cells up to an Operating Temperature of 800°C. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 3189–3195
- [79] NEUMANN, G. ; PFUNDSTEIN, M. ; REIMERS, P.: Diffusion and Solubility of Chromium 51 in Silver Single Crystals. In: *Physica Status Solidi* 64 (1990), Nr. a, S. 225
- [81] HARDY, J. S. ; KIM, J. Y. ; THOMSEN, E. C. ; WEIL, K. S.: Improved Wetting of Mixed Ionic/Electronic Conductors Used in Electrochemical Devices with Ternary Air Braze Filler Metals. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 3, S. 32–39
- [80] KIM, J. Y. ; HARDY, J. S. ; WEIL, K. S.: Effects of CuO Content on the Wetting Behavior and Mechanical Properties of a Ag-CuO Braze for Ceramic Joining. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 9, S. 2521–2527
- [82] BGIA: *GESTIS-Stoffdatenbank: Datenblatt Kupfer(II)-Oxid*. http://biade.itrust.de/scripts/bgia_phL_de.pl, 2006
- [83] HAUCK, J. ; CHERNYAEV, S.: Pseudobinary Phase Diagrams MO_x with $M = CaCu$, $SrCu$ or $BaCu$. In: *Superconductor Science and Technology* 9 (1996), S. 1039–1041
- [84] KIM, J. Y. ; HARDY, J. S. ; WEIL, K. S.: Silver-Copper Oxide Based Reactive Air Braze for Joining Yttria-Stabilized Zirconia. In: *Journal of Materials Research* 20 (2005), Nr. 3, S. 636–643
- [85] KIM, J. Y. ; HARDY, J. S. ; WEIL, K. S.: Dual-Atmosphere Tolerance of Ag-CuO-Based Air Braze. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2006)
- [86] HUI, S. ; PETRIC, A.: Conductivity and Stability of $SrVO_3$ and Mixed Perovskites at Low Oxygen Partial Pressures. In: *Solid State Ionics* 143 (2001), S. 275–283
- [87] WEIL, K. S. ; HARDY, J. S. ; RICE, J. P. ; KIM, J. Y.: Brazing as a Means of Sealing Ceramic Membranes for Use in Advanced Coal Gasification Processes. In: *Fuel* 85 (2006), S. 156–162
- [88] GORETTA, K. C. ; DELANEY, W. E. ; ROUTBORT, J. L. ; WOLFENSTINE, J. ; ZHANG, W. ; HELLSTROM, E. E.: Creep of Silver at 900°C. In: *Superconductor Science and Technology* 9 (1996), S. 422–426
- [89] FROST, H. J. ; ASHBY, M. F.: *Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. <http://engineering.dartmouth.edu/defmech/>
- [90] GRUNDMANN, U.: *Mechanisch legiertes oxiddispersionsgehärtetes Silber*. Shaker Verlag; ISBN 3-8265-7789-2, 2000
- [91] MALZBENDER, J. ; WAKUI, T. ; STEINBRECH, R. W.: Curvature of Planar Solid Oxide Fuel Cells during Sealing and Cooling of Stacks. In: *Fuel Cells* (2006), Nr. 2, S. 123–129
- [92] CHARALAMBIDES, P. G. ; LUND, J. ; EVANS, A. G. ; MEEKING, R. M.: A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces. In: *Journal of Applied Mechanics* 56 (März 1989), S. 77–82

- [93] CHARALAMBIDES, P. G. ; CAO, H. C. ; LUND, J. ; EVANS, A. G.: Development of a Test Method for Measuring the Mixed-Mode Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces. In: *Mechanics of Materials* 8 (1990), S. 269–283
- [94] LANE, M.: Interface Fracture. In: *Annual Review of Materials Research* 33 (2003), S. 29–54
- [95] PAGLIOSA, C.: *Werkstoffpraktikum WS-SS 2003/2004*. Vorlesungsskriptum der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 2003
- [96] TOSOH_CORPORATION: *EG-Sicherheitsdatenblatt - Zirconia Powder TZ-3Y; Klassifizierung nach EN ISO 6872*
- [97] CLAUSSEN, N.: Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe. In: *Zeitschrift für Werkstofftechnik* 13 (1983), Nr. 4, S. 137–147
- [98] SALMANG ; SCHOLZE: *Technische Keramik*. Verlag Springer Berlin Heidelberg; ISBN 978-3-540-63273-3, 2007
- [99] TURNER, M. R. ; EVANS, A. G.: An Experimental Study of the Mechanisms of Crack Extension Along an Oxide/Metal Interface. In: *Acta materialia* 44 (1996), Nr. 3, S. 863–871
- [100] ZHANG, J. ; LEWANDOWSKI, J. J.: Delamination Study Using Four-Point Bending of Bilayers. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), S. 3851–3856
- [101] HUANG, Z. ; SUO, Z. ; XU, G. ; HE, J. ; PRÉVOST, J. H. ; SUKUMAR, N.: Initiation and Arrest of an Interfacial Crack in a Four-Point Bend Test. In: *Engineering Fracture Mechanics* 72 (2005), S. 2584–2601
- [102] HOFINGER, I. ; OECHSNER, M. ; BAHR, A. H. ; SWAIN, M. V.: Modified Four-Point Bending Specimen for Determining the Interface Fracture Energy for Thin, Brittle Layers. In: *International Journal of Fracture* 92 (1998), S. 213–222
- [103] THYSSENKRUPP_VDM: *CroFer22APU - Werkstoffdatenblatt Nr. 4146, Ausgabe November 2006*
- [104] LUCAS_MILHAUPT: *Commercial Grade Fine Silver (99.90% Minimum Silver) - ASTM B742 Specification*. Dezember 2004
- [105] MALZBENDER, J. ; MÖNCH, J. ; STEINBRECH, R. W. ; KOPPITZ, T. ; GROSS, S. ; REMMEL, J.: Symmetric Shear Test of Glass-Ceramic Sealants at SOFC Operation Temperature. In: *Journal of Materials Science* 42 (August 2007), Nr. 15, S. 6297–6301
- [106] MAJERUS, P.: *Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem*. Schriften des Forschungszentrums Jülich; Reihe Energietechnik; ISBN 3-89336-372-6, 2003
- [107] DIN V ENV 658: Mechanische Eigenschaften von Keramik-Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur. In: *Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Teil 6* (Februar 1993)
- [108] MAYR, C. ; EGGELER, G. ; WEBSTER, G. A. ; PETER, G.: Double Shear Creep Testing of Superalloy Single Crystals at Temperatures Above 1000°C. In: *Materials Science and Engineering* A199 (1995)

- [109] HENZLER, H. J.: Rheologische Stoffeigenschaften - Erklärung, Messung, Erfassung und Bedeutung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 60 (1988), Nr. 1, S. 1–8
- [110] R. BÜRGE: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Friedrich Vieweg u. Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig; ISBN 3-528-03107-7, 1998
- [111] RÖSLER, J. ; HARDERS, H. ; BÄKER, M.: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. B. G. Teubner Verlag; ISBN 3835100084, 2006
- [112] UHLMANN, D. R. ; KREIDL, N. J.: *Glass Science and Technology 3: Viscosity and Relaxation*. Academic Press; Orlando, Florida, 1986
- [113] KLEIST, G.: *Internal Report*. Forschungszentrum Jülich, 1995
- [114] DIETER, G. E.: *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, New York; ISBN 0071004068, 1988
- [116] DEUSCHLE, M.: *Bewertung, Auswahl und Aufbereitung von Kriechgesetzen zur FE-gestützten Auslegung von Fluggasturbinen*. Diplomarbeit an der Universität Stuttgart, 2004
- [115] PFENNIG, A.: *Optimierung und Verifizierung von Kriechgleichungen für Hochtemperaturwerkstoffe*. Dissertation im Fachbereich Maschinenbau der technischen Hochschule Darmstadt, 1996
- [117] NORTON, F. H.: *The Creep of Steel at High Temperatures*. McGraw-Hill, New York, 1929
- [118] MERCK: Sicherheitsdatenblatt - Titaninhydrid fein gepulvert 98+. (2000)
- [119] COLOMER, M. T. ; JURADO, J. R.: Structure, Microstructure and Mixed Conduction of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{0.9}(\text{TiO}_2)_{0.1}$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 165 (2002), S. 79–88
- [120] TSOGA, A. ; NAOUMIDIS, A. ; NIKOLOPOULOS, P.: Wettability and Interfacial Reactions in the Systems Ni/YSC and Ni/Ti-TiO₂/YSZ. In: *Acta materialia* 44 (1996), Nr. 9, S. 3679–3692
- [121] ALFA-AESAR: Sicherheitsdatenblatt - Titanium(II)Hydride. (2006)
- [122] WEBELEMENTSTM: *Periodic Table - Professional Edition, Physical Properties of Silver*. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ag/phys.html>
- [124] PIRÓN-ABELLÁN, J. ; SHEMET, V. ; TIETZ, F. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. ; GIL, A.: In: *Proceedings of the Electrochemical Society (SOFC VII)* (2003), S. 801
- [123] QUADAKKERS, W. ; MALKOW, T. ; PIRÓN-ABELLÁN, J. ; FLESCH, U. ; SHEMET, V.: In: *Proceedings of the 4th European SOFC Forum; Luzern, Schweiz* (2000)
- [125] HUCZKOWSKI, P. ; CHRISTIANSEN, N. ; SHEMET, V. ; PIRÓN-ABELLÁN, J. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Oxidation Limited Life Times of Chromia Forming Ferritic Steels. In: *Materials and Corrosion* 55 (2004), Nr. 11, S. 825–830
- [126] BRANDT, O.: *Ein universelles, thermisches Spritzverfahren: Gibt´s das überhaupt?* Praxisorientierter Workshop zum Thermischen Spritzen, Thun, 1997

- [127] TIETZ, F.: *Interne Untersuchung: Thermoanalyse RAB-LPT8-Paste (Ag₈CuO_{0,5}TiH₂)*. Forschungszentrum Jülich; Institut für Energieforschung 1 (IEF-1), 2006
- [128] CHARALAMBIDES, M. ; KINLOCH, A. J. ; , Y. W. ; WILLIAMS, J. G.: On the Analysis of Mixed-Mode Failure. In: *International Journal of Fracture* 54 (1992), S. 269–291
- [129] STANISLOWSKI, M. ; WESSEL, E. ; HILPERT, K. ; MARKUS, T. ; SINGHEISER, L.: Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys - I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 4, S. A295–A306
- [130] HARDY, J. S. ; KIM, J. Y. ; WEIL, K. S.: Joining Mixed Conducting Oxides Using an Air-Fired Electrically Conductive Braze. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 8, S. J43–J49
- [131] SKARMOUTSOS, D. ; TSOGA, A. ; NAOUMIDIS, A. ; NIKOLOPOULOS, P.: 5 mol-% TiO-Doped Ni-YSZ Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 439–444
- [132] KIM, J. Y. ; HARDY, J. S. ; WEIL, K. S.: High-Temperature Tolerance of the Silver-Copper Oxide Braze in Reducing and Oxidizing Atmospheres. In: *Journal of Materials Research* 21 (2006), Nr. 6, S. 1434–1442
- [133] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H. J. ; BOHM, J.: *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Verlag; ISBN 3486273191, 1998
- [134] BATFALSKI, P.: Einfluß der Ionenimplantation auf den Spannungszustand hochtemperaturgelöteter Metall-Keramik-Verbindungen. In: *DVS-Berichte* 148 (1992), S. 258–263
- [135] KOPPITZ, T.: *Interne Untersuchung: Dilatometerversuche an SOFC-Materialien*. Forschungszentrum Jülich, Zentralabteilung Technologie (ZAT), Abteilung Sonderfügetechnik, 2006
- [136] QU, W. ; JIAN, L. ; HILL, J. M. ; IVEY, D. G.: Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects. In: *Journal of Power Sources* 153 (2006), S. 114–124
- [137] TRÖGER, L. ; YOKOYAMA, T. ; ARVANITIS, D. ; LEDERER, T. ; TISCHER, M. ; BARBERSCHKE, K.: Determination of Bond Lengths, Atomic Mean-Square Relative Displacements and Local Thermal Expansion by Means of Soft-X-Ray Photoabsorption. In: *American Physical Society, Physical Review B* 49 (Januar 1994), Nr. 2, S. 888–904
- [139] NASCIMENTO, R. M. ; MARTINELLI, A. E. ; BUSCHINELLI, A. J. A.: Review Article: Recent Advances in Metal-Ceramic Brazing. In: *Ceramica* 49 (2003), S. 178–198
- [138] SCHÜLER, H.: *Simulation von Lötprozessen beim Metall-Keramik-Löten*. Dissertationsschrift der Technischen Universität Chemnitz, 2001
- [140] DEGUDENT: *Edelmetall-Dentallegierungen*. Degudent GmbH, Hanau
- [141] DALGLEISH, B. J. ; LU, M. C. ; EVANS, A. G.: The Strength of Ceramics Bonded with Metals. In: *Acta Metallurgica* 36 (1988), Nr. 8, S. 2029–2035
- [142] SUGANO, M. ; OSAMURA, K. ; NYILAS, A.: Estimation of the Coefficient of Thermal Expansion of Bi2223 at Low Temperature. In: *Superconductor Science and Technology* 16 (2003), S. 1064–1070

- [143] CHALMERS, B. ; KING, R. ; SHUTTLEWORTH, R.: The Thermal Etching of Silver. In: *Proceedings of the Royal Society* 193 (1948), Nr. A, S. 465–483
- [144] LEVERANT, G. R. ; LENEL, F. V. ; ANSELL, G. S.: The High-Temperature Steady-State Creep of Pure Silver and Internally Oxidized Silver-Magnesium Alloys. In: *Transactions of the ASM* 59 (1966), S. 890–898
- [145] SCHRÖDER, K. ; GIANUZZI, A. J. ; GORSHA, G.: The Effect of Annealing in Air on the Steady State Creep Rate of Copper and Silver at Low Pressures. In: *Acta Metallurgica* 16 (1968), S. 469–475
- [146] PRICE, C. E.: In: *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1781–1795
- [147] HAIDER, F.: *Materialphysik II, Lehrbuch*. Institut für Physik, Universität Augsburg, 2002
- [148] HEILMAIER, M. ; NGANBE, M. ; BECKERS, B. ; BROKMEIER, H. G. ; TAMM, R. ; OERTEL, C. G. ; SKROTZKI, W.: Plastic Anisotropy of Textured ODS Nickel-Base Alloy PM 1000. In: *Materials Science and Engineering* A319-321 (2001), S. 290–293
- [149] SHAO, Z. B. ; LIU, K. R. ; LIU, L. Q.: Equilibrium Phase Diagrams in the Systems PbO-Ag and CuO-Ag. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 10, S. 2663–64
- [150] BESSETTE, N. F. ; BORGLUM, B. P. ; SCHICHL, H. ; SCHMIDT, D. S.: Brennstoffzellen. In: *Siemens Power Journal* (Januar 2001), S. 13–10
- [151] SPACIL, H. S.: Electrical Device Including Nickel-Containing Stabilized Zirconia Electrode. In: *US Patent 3,558,360* (1970)
- [152] LU, Y. ; SCHÄFER, L.: Numerical Study of a Flat-Tube High Power Density Solid Oxide Fuel Cell: Cell Performance and Stack Optimization. In: *Journal of Power Sources* 153 (2006), S. 68–75
- [153] AICHER, T. ; LENZ, B. ; GSCHNELL, F. ; GROOS, U. ; FEDERICI, F. ; CAPRILE, L. ; PARODI, L.: Fuel Processors for Fuel Cell APU Applications. In: *Journal of Power Sources* 154 (2006), Nr. 2, S. 503–508
- [154] ALLEN, N. P.: The Effect of Pressure on the Liberation of Gases from Metals (with Special Reference to Silver and Oxygen). In: *Japan Institute of Metals* 49 (1932), Nr. 2, S. 317–346
- [155] VENKATRAMAN, M. ; NEUMANN, J. P.: The Ag-Cr (Silver-Chromium) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990), Nr. 3, S. 263–265
- [156] WU, C. T. ; MCGUIRE, M. J. ; RISCH, G. A. ; POEPPPEL, R. B. ; GORETTA, K. C. ; HERRO, H. M. ; DANYLUK, S.: Silver Sheathing of High- T_c Superconductor Wires. In: *Proceedings of the 2nd World Congress on Superconductivity, 10.-13. September 1990; Houston, Texas*
- [157] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Das System Ag-Mn*. Group IV Physical Chemistry, ISSN 1616-9557
- [158] EVANS, A. G. ; RÖHLE, M. ; DALGLEISH, B. J. ; CHARALAMBIDES, P. G.: The Fracture Energy of Bimaterial Interfaces. In: *Materials Science and Engineering* A126 (1990), S. 53–64

- [159] BÜTTNER, A.: *Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktors: Herstellung dünner metallischer Schichten auf porösen keramischen Supporten*. Dissertation der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2003
- [160] WITH, G. de: *Structure, Deformation, and Integrity of Materials; Volume II: Plasticity, Visco-Elasticity and Fracture*. Wiley-VCH; ISBN 3527314261, 2006

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip eines automobilen Bordheizkraftwerks (nach [5])	14
2.1	Prinzip einer Hochtemperaturbrennstoffzelle [14]	18
2.2	Planares Stackdesign im Gleichstromprinzip	20
2.3	Explosionszeichnung einer Leichtbau-SOFC-Kassette	21
2.4	Glimmerdichtung	25
2.5	Phasendiagramm $Ag - O$ (nach [57]) und durch Sauerstoffaufnahme entstandene Poren im Röntgenbild eines erstarrten Ag-Tröpfchens [58]	27
2.6	Schematischer Aufbau einer SOFC-Fügung	28
3.1	Biegebelastung des Fügebereichs	33
3.2	Von der Fügesituation im Stack zur Probengeometrie	34
3.3	Schematische Darstellung des Charalambides-Tests	34
3.4	Theoretischer Kurvenverlauf im Charalambides-Versuch (a) und Messkurven realer Proben (b)	36
3.5	Scherbelastung des Fügebereichs	38
3.6	Schematische Darstellung eines Doppelschertests	39
3.7	Versuchsführung zur Charakterisierung viskosen Fließens	41
3.8	Kraftgesteuerte Lastaufbringung und Zeitstandlinie	41
3.9	Versuchsführung mit konstanter Verformungsrate (a) und Relaxationsversuch (b) für kleine Verformungen	42
3.10	Typischer Temperaturgang bei Thermoschockversuchen: Anfahren aus dem Wochenendzyklus, neun Standard-Zyklen und Abkühlen in den Wochenendzyklus	47
3.11	Temperaturprogramm für RAB-Lote	51
3.12	Schematische Zeichnung der Lötwerkzeuge	52
4.1	Konkurrierendes Risswachstum im keramischen Fügepartner (ESE) und an der Lot/Stahl-Grenzfläche (CF22 / LPT8 / 8YSZ)	53
4.2	Schematische Mikrostruktur einer RAB-Fügung im Herstellungszustand	54
4.3	Typische Rissverläufe in LPT8-Fügungen von TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)	55
4.4	Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LPT8-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)	56
4.5	Titanzirkonatbildung an der Lot/Elektrolytgrenzfläche verursacht keine Delamination	56
4.6	Übersichtsaufnahme einer CroFer22APU / LF8 / TZ3Y-Fügung	57
4.7	Typische Rissverläufe in LF8-Fügungen von TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)	58

4.8	Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LF8-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)	58
4.9	Übersichtsaufnahme einer Hälfte einer Charalambides-Probe (CF22APU / LFV / TZ3Y / LFV / CF22APU)	59
4.10	Typische Rissverläufe in LFV-Fügungen zwischen TZ3Y und CroFer22APU (a) sowie CroFer22APU_v (b)	60
4.11	Schematische Darstellung der Schadensmechanismen: LFV-Fügung TZ3Y / CroFer22APU (a) sowie TZ3Y / CroFer22APU_v (b)	60
4.12	Schichthaftung im Herstellungszustand	61
4.13	Schematische Mikrostruktur einer RAB-Fügung nach Stackbetrieb	62
4.14	Typischer Rissverlauf in einer LPT8-Fügung nach 500 h an Luft bei 800°C	63
4.15	Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung gegen blanken CroFer22APU nach 500 h an Luft bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)	64
4.16	Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung gegen voroxidierten CroFer22APU nach 500 h an Luft bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)	65
4.17	Schichthaftung nach Alterung an Luft (800°C, 500 h)	66
4.18	Typische Mikrostruktur einer LF8-Fügung nach 500 h Alterung unter reduzierender Atmosphäre bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)	68
4.19	Typische Mikrostruktur einer LFV-Fügung nach 500 h Alterung unter reduzierender Atmosphäre bei 800°C (a) und schematische Darstellung des Schadensmechanismus (b)	68
4.20	Schichthaftung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre (Ar4H ₂ 1H ₂ O, 800°C, 500 h)	69
4.21	Schichthaftung der Fügesysteme nach Thermoschock	70
4.22	Konkurrierendes Risswachstum nach 100 Thermozyklen am Beispiel einer LF8-Folienfügung gegen CroFer22APU	71
4.23	Delaminationserscheinungen an der Lot / TZ3Y-Grenzfläche einer LFV-Fügung nach 150 Zyklen (vor dem Biegeversuch)	72
4.24	Reinsilber- (LFV) und Ag8CuO-Folienfügung (LF8) in 3-Punkt-Biegung	73
4.25	Plastische Verformung der Silbermatrix bei Reinsilberfügungen (LFV): Probe vor (a) und während des Versuchs (b) bei einer Last von etwa 280 N (siehe auch Abb. 4.24)	74
4.26	Bedeutung der Messfehlerkorrektur am Beispiel einer LF8-Fügung (800°C)	76
4.27	LF8-Fügung zwischen CroFer22APU und 8YSZ nach dem Scherversuch bei 800°C	77
4.28	LF8-Fügungen nach Scherversuchen bei 675°C (a) und 550°C (b)	78
4.29	Temperaturabhängiges Scherverhalten von LF8-Fügungen gegen CroFer22APU ($\dot{\delta} = 3 \frac{\mu m}{min}$)	78
4.30	Zeitstandlinien einiger Probenvarianten bei 800°C; Anfangsbelastung: 5 MPa	80
4.31	Scherraten bei 5 MPa konstanter Belastung über der Zeit aufgetragen (Fügungen aus Abb. 4.30)	81
4.32	duktiler Verformung der Lotmatrix im Vakuumtest nach Auslagerung in reduzierender Atmosphäre (Ar4H ₂ 1H ₂ O): LPT8-Fügung (a) und LFV_v-Fügung (b)	82
4.33	Versuchsführung zur Ermittlung der Scherparameter bei unterschiedlichen Verformungsgraden, Spannungen und Scherraten	84
4.34	Gemessene Scherspannung über der Zeit (LFV_v-Fügung, gealtert an reduzierender Atmosphäre) im Relaxationsversuch bei 40, 400, 550 und 700 % Scherung	84

4.35	Gemessene Spannungsrelaxationsraten über der Spannung für die in Abb. 4.34 dargestellten Relaxationskurven	85
4.36	Scherrate über Scherspannung bei geringer Verformung in Abhängigkeit von der Alterungsbehandlung und der Testatmosphäre: (a) LPT8- und (b) LFV_v-Fügungen (Temperatur: 800°C)	86
4.37	Einordnung der Ergebnisse in die Deformations-Mechanismus-Karte für Silber nach Frost und Ashby [89]	88
4.38	Viskosität einer LFV_v-Fügung nach Alterung in reduzierender Atmosphäre (Vakuumtest)	89
4.39	Scherverhalten (800°C) im Herstellungszustand und nach Alterung in Luft sowie Ar4H ₂ 1H ₂ O (Vakuum-Test): (a) LPT8- und (b) LFV_v-Fügungen	90
4.40	Dünne Materialschicht (200 - 800 nm) an der Lot/Elektrolyt-Grenzfläche nach Scherung bei 800°C	91
4.41	Der Steinbeißer bei der Nahrungsaufnahme	91
B.1	Phasendiagramm des Systems Ag-Cr [155]	119
B.2	Phasendiagramm des Systems Ag-Fe [68]	120
B.3	Löslichkeit von Silber in γ -Fe [68]	120
B.4	Löslichkeit von Eisen in festem Silber [68]	121
B.5	Phasendiagramm des Systems Ag-Mn [69]	121
B.6	Thermodynamische Aktivitäten: Ag und β -Mn in Mischkristallen (877°C) [157]	122
B.7	Phasendiagramm des Systems Ag-CuO [64]	122
B.8	Phasendiagramm des Systems CuO _x -O ₂ [83]	123
C.1	Normierte Energiefreisetzungsrates in Abhängigkeit des Dicken- und E-Modul-Verhältnisses	126
C.2	Normierte gespeicherte elastische Energie in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis Versteifungselement/Metallsubstrat für unterschiedliche E-Modulverhältnisse Metallsubstrat/Lot	128

Tabellenverzeichnis

1.1	Anforderungen an ein automobiles Brennstoffzellensystem [8]	14
2.1	Brennstoffzellentypen [14–16]	17
3.1	Abmessungen der Proben zur Charakterisierung der Schichthaftung	35
3.2	Temperaturabhängige Parameter für die Näherungspolynome der Wegkorrekturfunktion 3.19	46
3.3	Überblick der untersuchten Fügevarianten	50
4.1	Charakteristika der untersuchten Fügeysteme im Herstellungszustand	61
4.2	Charakteristika der untersuchten Fügeysteme nach Alterung in Luft	67
4.3	Charakteristika der untersuchten Fügeysteme nach Alterung in $\text{Ar4H}_2\text{1H}_2\text{O}$	69
4.4	Fließspannung der Silbermatrix (Variante LFV), Bruchspannung von LF8-Fügungen und elastische Kennwerte	75
4.5	Maximale Scherspannung und „Viskosität“ bei 300 % Scherung der Fügevarianten im Herstellungszustand	79
4.6	Maximale Scherspannung und Viskosität bei 300 % Scherung nach thermischer Alterung über 500 h bei 800°C in Luft sowie $\text{Ar4H}_2\text{1H}_2\text{O}$	80
4.7	Relative Belastungsfaktoren bei 5 MPa Anfangsspannung im Zeitstandversuch	81
4.8	Zeitexponenten zur mathematischen Beschreibung der Primärbereiche der Zeitstandlinien	82
4.9	Parameter zur Beschreibung von sekundärem Kriechen mit dem Norton-Ansatz	87
4.10	Parameter zur Beschreibung des Scherverhaltens bei hohen Schergraden	90

Anhang A

Formelzeichen und Abkürzungen

α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [$\frac{1}{K}$]
ϵ	Dehnung
ϵ_0	Anfangsdehnung bei Belastung im Zeitstandversuch
ϵ_I	Dehnung im Bereich des Übergangskriechens
ϵ_{II}	Dehnung im Bereich des Steady-State-Kriechens
δ	Wegsignal, Verformung [m]
$\delta_{elast.}$	elastischer Anteil der Verformung [m]
$\delta_{visc.}$	inelastischer Anteil der Verformung [m]
$\delta_{korr.}$	Wegmesswert, korrigiert [m]
δ_{S_T}	Scheinweg (temperaturabhängig) [m]
$\dot{\delta}$	Wegrate, Verformungsgeschwindigkeit [$\frac{m}{s}$]
η	Viskosität [Pas]
$\eta_{T,300\%}$	Viskosität (temperaturabhängig, bei 300 % Scherung bestimmt) [Pas]
$\gamma_{ges.}$	Scherung
$\gamma_{elast.}$	elastischer Anteil der Scherung
$\gamma_{plast.}$	plastischer Anteil der Scherung
$\dot{\gamma}$	Scherrate [$\frac{1}{s}$]
$\dot{\gamma}_I$	Scherrate im Bereich des Übergangskriechens [$\frac{1}{s}$]
$\dot{\gamma}_{II}$	Scherrate im Bereich des Steady-State-Kriechens [$\frac{1}{s}$]
κ	Parameter zur Berechnung des Flächenträgheitsmoments I_c
μ	Parameter zur Berechnung des Flächenträgheitsmoments I_c
ν	Querkontraktionszahl
ν_b	Biegeanteil
ν_s	Scheranteil
ρ	Dichte [$\frac{kg}{m^3}$]
σ	Normalspannung [MPa]
$\sigma_{cri.}$	Bruchspannung / Fließspannung (3-Punkt-Biege-Versuch) [MPa]
σ_{el}	Elektronische Leitfähigkeit [$\frac{S}{m}$]
σ_i	Ionische Leitfähigkeit [$\frac{S}{m}$]
τ	Scherspannung [MPa]
τ_i	Parameter zur Beschreibung innerer Reibung [MPa]
τ_{MaxT}	Scherfestigkeit (temperaturabhängig) [MPa]
$\dot{\tau}$	Spannungsrate [$\frac{MPa}{s}$]
ζ_T	Setzweg in der Wegkorrekturfunktion (temperaturabhängig) [m]

8YSZ	Z irkondioxid, mit 8 mol-% Y ttrium stabilisiert
A_I	Parameter des Potenzansatzes zur Beschreibung des Übergangskriechens [1^{-m}]
A_{II}	Parameter des Potenzansatzes zur Beschreibung des Steady-State-Kriechens [$s^{-1}MPa^{-n}$]
AFC	A lkaline F uel C ell
a_T, b_T, c_T, d_T	Parameter zur Beschreibung des Scheinweges δ_{S_T} (temperaturabhängig) [$\frac{m}{N^3}, \frac{m}{N^2}, \frac{m}{N}, m$]
at.-%	Atomprozent
b	Probenbreite (Charalambides und 3-Punkt-Biege-Versuch) [m]
B	Breite der metallischen Fügepartner (Scherversuch) [m]
BMW	B ayerische M otoren W erke, Hersteller hochwertiger Automobile
CEA	C athode- E lectrolyte- A node
d_L	Dicke der Lotschicht (Scherversuch) [m]
d_R	Dicke der Reaktionsschicht zwischen Stahl und Lot [m]
E	elastischer Modul [GPa]
ESE	E lektrolyt- S ubstrat- E lektrolyt-Einheit
F	Kraft (Scherversuch und 3-Punkt-Biege-Versuch) [N]
$F_{cri.,brittle}$	Bruchlast (3-Punkt-Biege-Versuch) [N]
$F_{cri.,plast.}$	Fließspannung der Lotmatrix (3-Punkt-Biege-Versuch) [N]
f	Durchbiegung (3-Punkt-Biege-Versuch) [N]
fcc	f ace- c entered- c ubic
G	Schermodul [GPa]
Gew.-%	Gewichtsprozent
G_{RT}	Schermodul bei Raumtemperatur [GPa]
G_{SS}	Bruchenergie [$\frac{J}{m^2}$]
H	Höhe der metallischen Fügepartner (Scherversuch) [m]
h	Probenhöhe (3-Punkt-Biege-Versuch) [m]
h_1	Dicke der Lotschicht (Charalambides-Versuch) [m]
h_2	Dicke des Metallsubstrats (Charalambides-Versuch) [m]
h_d	Dicke des keramischen Fügepartners (Charalambides-Versuch) [m]
$h_{\bar{d}}$	Dicke des Versteifungselements (Charalambides-Versuch) [m]
I_2	Flächenträgheitsmoment 2. Ordnung [m ³]
I_c	Flächenträgheitsmoment 2. Ordnung [m ³]
K_{Ic}	Risszähigkeit [MPa \sqrt{m}]
L	Auflagerabstand (3-Punkt-Biege-Versuch) [m]
_L	Kürzel für Auslagerung in Luft (800°C, 500 Stunden)
LPT8	L ötpaste, T itanhydrid-haltig (0,5 mol-%), 8 mol-% CuO
LF8	L ötfolie, 8 mol-% CuO
LFV	V ergleichslötfolie, Reinsilber (99,99 %)
LSM	L anthan- S trontium- M anganit
l	Distanz zwischen äußerem und innerem Auflager (Charalambides-Versuch) [m]
\bar{M}	Taylorfaktor
M_b	auf die Probenbreite b normiertes Biegemoment (Charalambides-Versuch) [N]
MCFC	M olten C arbonate F uel C ell
m	Zeitexponent des Potenzansatzes zur Beschreibung des Übergangskriechens
mol-%	Mol-Prozent
n	Spannungsexponent des Norton-Gesetzes (Steady-State-Kriechen)
NiO	Nickeloxid
O	Oberfläche [m ²]

P	Bruchlast (Charalambides-Versuch) [N]
P_{Dip}	„Dip“-Bruchlast (Charalambides-Versuch) [N]
P_{Peak}	„Peak“-Bruchlast (Charalambides-Versuch) [N]
$P_{Seg.}$	Bruchlast der SOFC (Charalambides-Versuch) [N]
pO_2	Sauerstoffpartialdruck [Pa]
PAFC	P hosphoric A cid F uel C ell
PEMFC	P olymer E lectrolyte M embrane F uel C ell
R	Parameter der Wurzelfunktion zur Beschreibung des Scherverhaltens [$\text{GPa}^{\frac{v}{2}}$]
RT	R aum t emperatur
_Red	Kürzel für Auslagerung in $\text{Ar}_4\text{H}_2\text{1H}_2\text{O}$ (800°C, 500 Stunden)
SOFC	S olid O xide F uel C ell
T	Tiefe der metallischen Fügepartner (Scherversuch) [m]
TZ3Y	Tetragonales, mit 3 mol-% Yttrium dotiertes, Zirkondioxid
t	Zeit [s]
V	Versatz der Krafteinleitung im Scherversuch [m]
v	Geschwindigkeitsexponent zur Beschreibung des Scherverhaltens bei hohen Schergraden
_v	Kürzel für Voroxidationsbehandlung der metallischen Fügepartner (Luft, 800°C, 100 Stunden)
Vol.-%	Volumenprozent
\dot{Q}	Wärmestrom [$\frac{J}{s}$]

Anhang B

Phasendiagramme

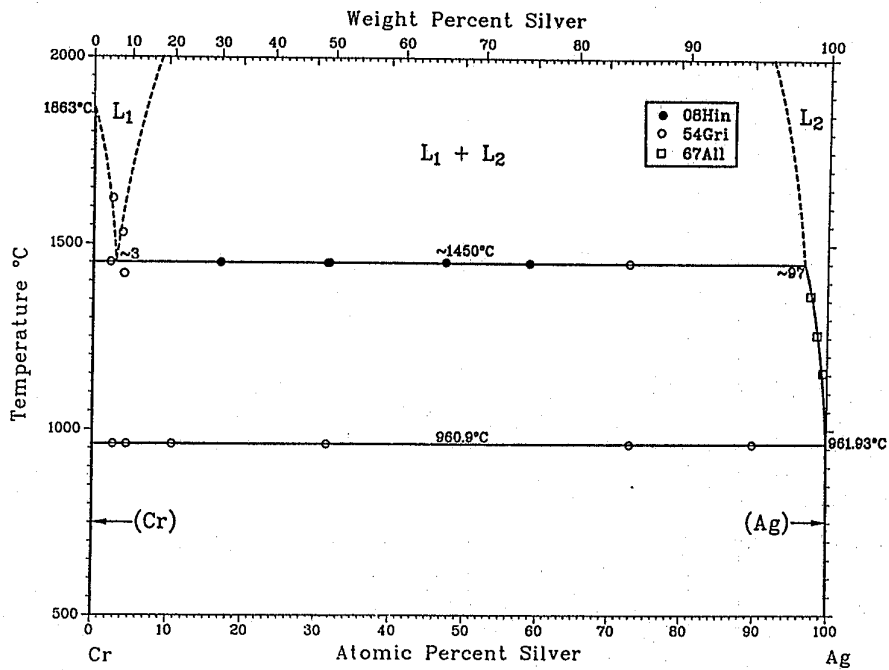


Abbildung B.1: Phasendiagramm des Systems Ag-Cr [155]

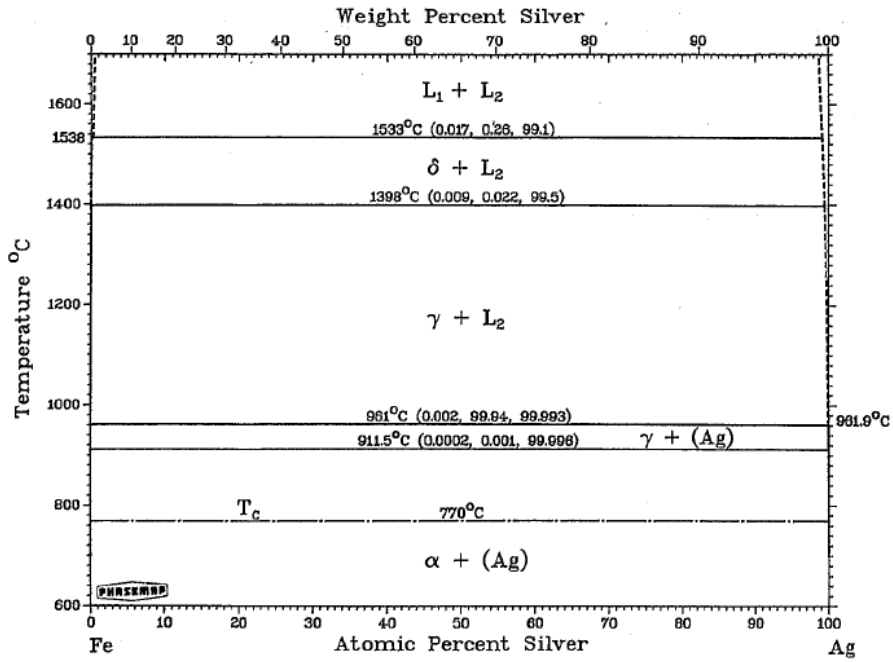


Abbildung B.2: Phasendiagramm des Systems Ag-Fe [68]

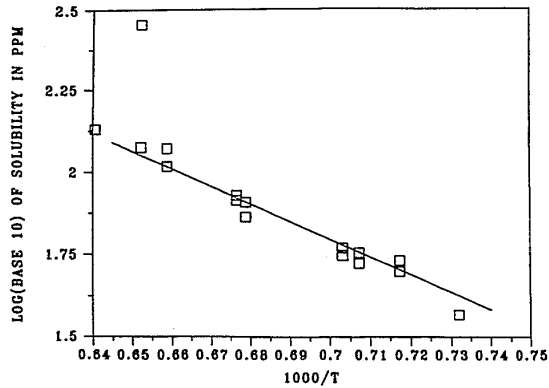


Abbildung B.3: Löslichkeit von Silber in γ -Fe [68]

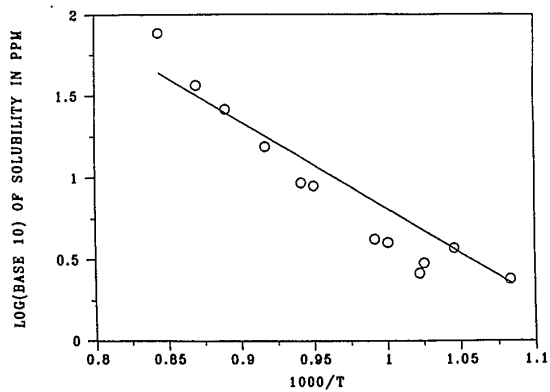


Abbildung B.4: Löslichkeit von Eisen in festem Silber [68]

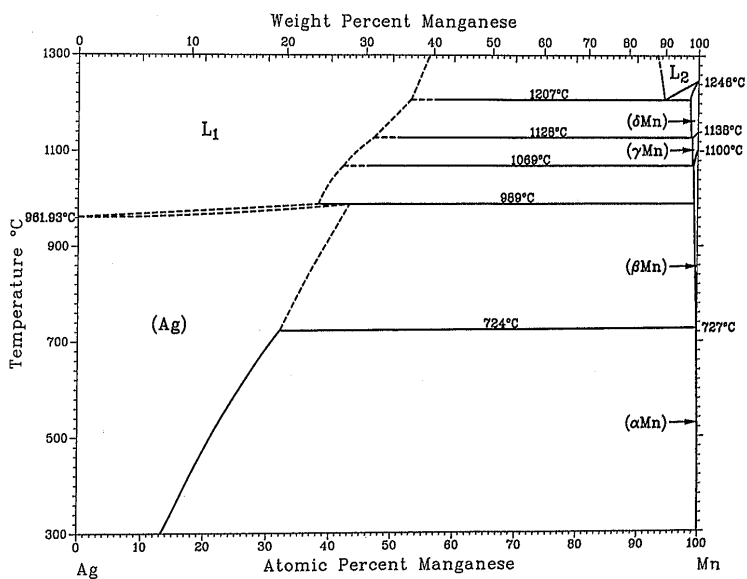


Abbildung B.5: Phasendiagramm des Systems Ag-Mn [69]

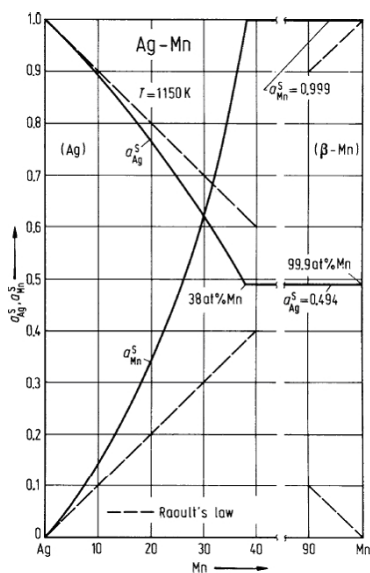


Abbildung B.6: Thermodynamische Aktivitäten: Ag und β -Mn in Mischkristallen (877°C) [157]

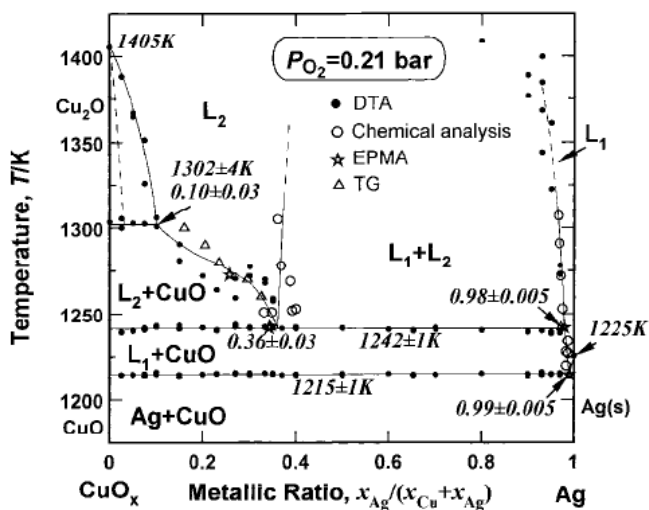


Abbildung B.7: Phasendiagramm des Systems Ag-CuO [64]

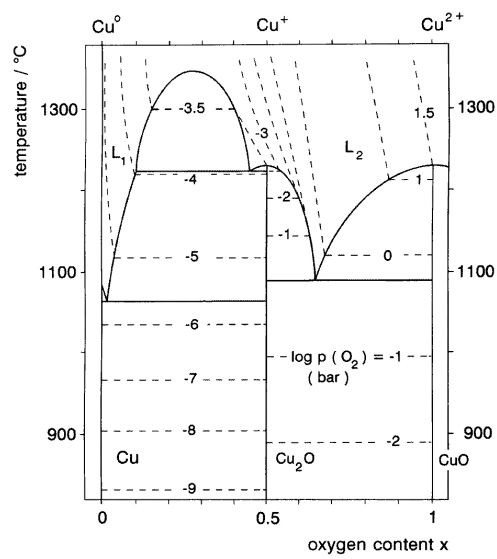


Abbildung B.8: Phasendiagramm des Systems $\text{CuO}_x\text{-O}_2$ [83]

Anhang C

Sensitivitätsanalyse für Versuche in Mode I - Belastung

Für die bruchmechanische Charakterisierung der Lot-Grenzflächen im Charalambides-Test ist es entscheidend, eine Probengestaltung zu finden, die „Energieverluste“ durch plastische Verformung des metallischen Probensubstrats sowie die Segmentierung der keramischen Fügepartner zuverlässig ausschließt. Dabei soll die Werkstoffkombination so nah wie möglich an diejenige des realen SOFC-Stacks angelehnt sein. Unter der Bedingung, dass die Risslänge gegenüber der Dicke des Lotes und des keramischen Fügepartners inklusive des Versteifungselements (siehe Abb. 3.3) groß ist, herrscht zwischen den Auflagern der Probe ein konstantes Biegemoment, das beim Fortschreiten eines Risses zu einer konstanten Energiefreisetzungsrate G_{SS} (= Bruchenergie, als Maß für die Schichthaftung) führt. Dieser Zusammenhang ist allerdings nur gültig, solange die Probe vor der Risseinleitung in das Füge-system ausschließlich elastisch verformt wird und auch keine Energie durch Segmentierung der keramischen Fügepartner dissipiert wird.

C.1 Dickenverhältnis von Probensubstrat und Versteifungselement

Durch Aufkleben von CroFer22APU-Streifen auf die ESEs konnte deren senkrechte Segmentierung verhindert werden (siehe auch Kap. 3.1.3 und 4.1.1). Der durch die zusätzliche Versteifung erreichte Anstieg der in der Probe gespeicherten Energie führte allerdings dazu, dass die potentielle Rissantriebskraft die Risszähigkeit der ESE überstieg. Dies führte zu horizontal in der ESE verlaufenden Rissen.

Aus diesem Grunde wurden die ESE-Zellkomponenten (ESE = hochporöse NiO/8YSZ-Sinterkörper mit beidseitiger dichter 8YSZ-Elektrolytschicht; ESE-Dicke: 1,5 mm) in einer optimierten Probenvariante gegen Zirkonoxidfolien (TZ3Y) mit 95 Mikrometern Dicke ersetzt (siehe Kap. 3.5.2). TZ3Y-Folien sind dicht gesintert, weitgehend porenfrei und erreichen allein dadurch schon höhere Festigkeiten. Die senkrechte Segmentierung der TZ3Y-Folien wird durch zusätzlich aufgelötete CroFer22APU-Streifen verhindert.

Geeignete Dicken der Zirkonoxid-Folie h_d (siehe Abb. 3.3) und des Versteifungselements (aufgelöteter CroFer22APU-Streifen) h_d^* , lassen sich bei bekannten elastischen Parametern der Werkstoffe mittels einer Sensitivitätsanalyse abschätzen. Die Freiheitsgrade bei der Gestaltung der Proben konnten somit im Vorfeld durchdacht werden.

Vereinfachende Annahmen und Erläuterungen zu den Diagrammen

Als metallische Probensubstrate werden in der nachfolgenden Analyse 2 mm (h_2) dicke Stahl-Streifen ($E_{CroFer22APU} = E_2 = 200$ GPa) betrachtet und die Dicken-, sowie E-Moduländerung des Versteifungselements (aufgelöteter CroFer22APU-Streifen mit E-Modul E_d) berücksichtigt.

TZ3Y-Folien wurden in 95 Mikrometer Dicke (h_d) verwendet und weisen einen E-Modul von $E_{TZ3Y} = E_{d^*} = 210$ GPa auf. Vereinfachend wird aber in der Analyse deren E-Modul mit dem der CroFer22APU-Versteifungselemente gleichgesetzt (d. h. $E_{d^*} = E_d = 200$ GPa). Der Fehler durch das Gleichsetzen mit dem E-Modul des Versteifungselements ist also relativ klein.

ESE-Zellen kamen nur in 1,5 mm Dicke (h_d) zum Einsatz. Bei der Verwendung einer ESE als keramischer Fügepartner wurde der E-Modul des Versteifungselements mit dem E-Modul der ESE gleichgesetzt, um den Einfluss einer Änderung des Verhältnisses $\frac{E_d}{E_2}$ zu verdeutlichen (d. h. in diesem Falle: $E_d = E_{d^*} = 100$ GPa). Anzumerken ist, dass der „wahre“ E-Modul des Verbunds ESE/CroFer22APU sicher höher sein wird als die hier zugrunde gelegten 100 GPa. Die Kurven in Abb. C.1 (orange und blau) sind also eher als „untere Grenzen“ zu betrachten. Die Analyse aber wird zeigen, dass diese Vereinfachung nur mit relativ kleinen Abweichungen verbunden und in bestimmten Dickenverhältnissbereichen $\frac{h_d}{h_2}$ gänzlich vernachlässigbar ist.

Der E-Modul des Lotes E_1 wird in dieser Betrachtung mit konstant 70 GPa angesetzt. Die Dicke des Lotes (h_1 : 0,035 mm bei Pastenlötungen, sowie 0,1 mm bei Folienlötungen) wird im Verhältnis $\frac{h_1}{h_2}$ berücksichtigt.

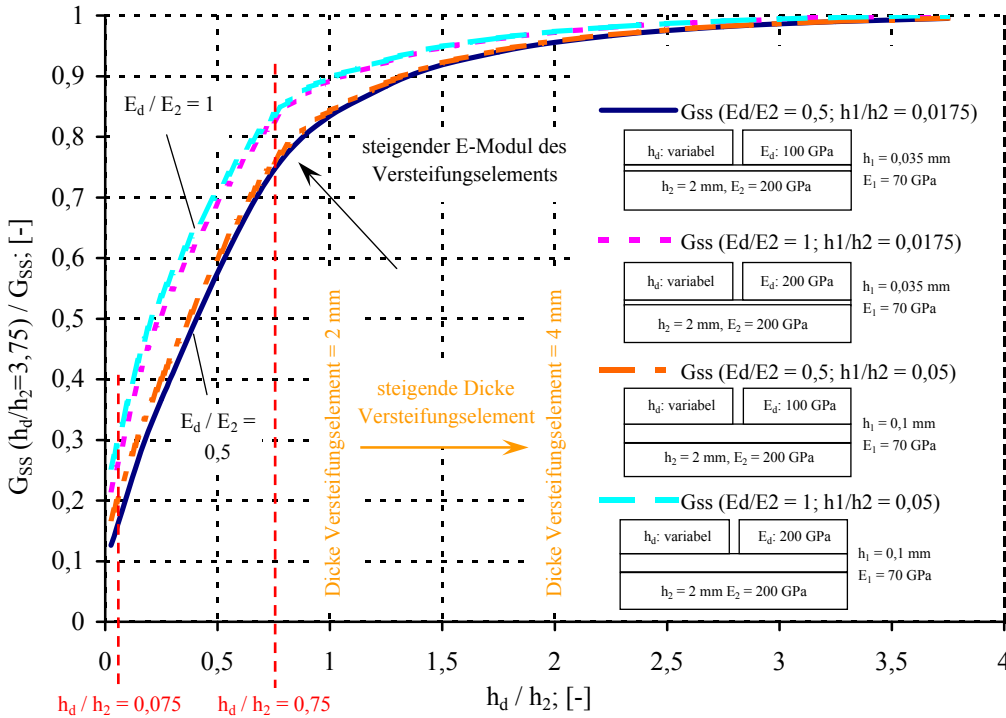


Abbildung C.1: Normierte Energiefreisetzungsrate in Abhängigkeit des Dicken- und E-Modul-Verhältnisses

- Magentafarbene (- - -) und hellblaue (— — —) Kurve, $\frac{E_d}{E_2} = 1$:

Die TZ3Y-Folien weisen einen E-Modul von etwa 210 GPa auf. Das CroFer22APU-Metallsubstrat mit 200 GPa einen sehr ähnlichen. Vereinfachend werden die E-Moduln von Metallsubstrat E_2 , keramischem Fügepartner TZ3Y-Folie E_d und zusätzlichem Stahlversteifungselement E_{d^*} mit 200 GPa gleichgesetzt. Die magentafarbene Kurve repräsentiert pastengelötete Fügungen mit 0,035 mm Lotschichtdicke, die hellblaue Folienlötungen mit 0,1 mm Lotdicke.

Die Startpunkte dieser beiden Kurven, d.h. $\frac{h_d}{h_2} = 0,05$ (siehe rote Markierung) repräsentieren Proben mit einer TZ3Y-Folie als alleinigem Fügepartner (Dicke der TZ3Y-Folien: 0,05 mm $\Rightarrow \frac{h_d}{h_2} = 0,095$ mm/2 mm $\approx 0,05$).

- Orangefarbene (— — —) und blaue (—————) Kurve, $\frac{E_d}{E_2} = 0,5$:

ESE-Zellen haben mit etwa 100 GPa einen kleineren E-Modul, wodurch das niedrigere Verhältnis von $\frac{E_d}{E_2}$ zustande kommt. Vereinfachend wurden die E-Moduln von Stahlversteifungselement und ESE (also nur E_d und E_{d^*}) gleich zu 100 GPa gesetzt. Die orangefarbene Kurve steht für foliengelötete Fügungen, die blaue für Pastengelötete. Die Startpunkte dieser beiden Kurven, d. h. $\frac{h_d}{h_2} = 0,75$ repräsentieren Proben mit einer ESE als alleinigem Fügepartner.

Schlussfolgerungen:

- Das Verhältnis der E-Moduln $\frac{E_d}{E_2}$ beeinflusst die in der Probe gespeicherte Energie nur relativ gering (ca. 10 %), da die E-Moduln der betreffenden Werkstoffe nah beieinander liegen.
- Den größten Einfluss hat das Verhältnis aus Versteifungs- und Metallsubstratdicke ($\frac{h_d+h_{d^*}}{h_2}$). Dies gilt im Besonderen bei Verwendung von TZ3Y-Folien. So ist es durch die Versteifung der Proben mit TZ3Y-Folie mittels zusätzlich aufgelöteter CroFer22APU-Streifen der Dicke 2 mm möglich, die in der Probe gespeicherte Energie um das 3,6-fache zu vergrößern.
- Eine Versteifung über das Dickenverhältnis von 1 hinaus dagegen bewirkt nur noch relativ geringe Zuwächse an gespeicherter Energie. Die Summe aus der Dicke des keramischen Fügepartners und der Versteifungselementdicke ($h_d + h_{d^*}$) sollte mit der Metallsubstratdicke h_2 im Verhältnis 1 stehen.
- Die Kurven gleichen E-Modul-Verhältnisses unterscheiden sich nur durch die Lotschichtdicken ($h_1 = 35 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$). Die dadurch verursachte Änderung der gespeicherten elastischen Energie bewegt sich in der Größenordnung $< 5\%$. Der Vergleich der Kurven (magenta und hellblau, sowie orange und blau) untereinander zeigt so, dass die Varianz der typischerweise in RAB-Lotfügungen vorliegenden Lotschichtdicken im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar ist.

C.2 E-Modul des Lotes

Silber reagiert in seinen mechanischen Eigenschaften relativ sensibel auf die Verunreinigung durch Fremdelemente [88, 90] und Oxidphasen [90]. Aus verschiedenen Gründen kann es zu einer Veränderung der Lotmatrix durch Fremdelemente kommen:

- Unterschiedliche Lotzusammensetzungen (Anteil von CuO, TiO₂, Legierungselemente, die die Benetzung des Lotes auf dem keramischen Fügepartner verbessern sollen).

- Veränderung der Legierung durch Dauerbetrieb in Dualgasatmosphären. Diese wurden in den Kapiteln 2 und 3 ausführlich beschrieben. Vor allem zu nennen ist die Reduktion von CuO zu Cu, das dann in der Lotmatrix in Lösung geht.

Aus diesen Gründen wurde bei der Sensitivitätsanalyse zusätzlich eine Variation des E-Moduls des Lotes durchgeführt. Die Dicke des Metallsubstrats (h_2) betrug bei dieser Abschätzung ebenfalls 2 mm. Als keramischer Fügepartner wurde eine TZ3Y-Folie der Dicke (h_d) 0,095 mm angenommen. Als Versteifungselement wurde ein CroFe22APU-Streifen der Dicke ($h_{d'}$) 2 mm verwendet. Die Dicke des Lotes (h_1) wurde mit 0,1 mm, die E-Moduln wie folgt angesetzt: Metallsubstrat, TZ3Y-Folie, Versteifungselement $E_2 = E_d = E_{d'} = 200$ GPa. Der E-Modul des Lotes (E_1) wurde von 35 GPa ($\frac{E_2}{E_1} = 5,7$) bis 200 GPa ($\frac{E_2}{E_1} = 1$) variiert.

Abbildung C.2 zeigt die Abhängigkeit der normierten elastischen Energie in der Probe in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis Versteifungselement/Metallsubstrat für verschiedene E-Modul-Verhältnisse Metallsubstrat/Lot.

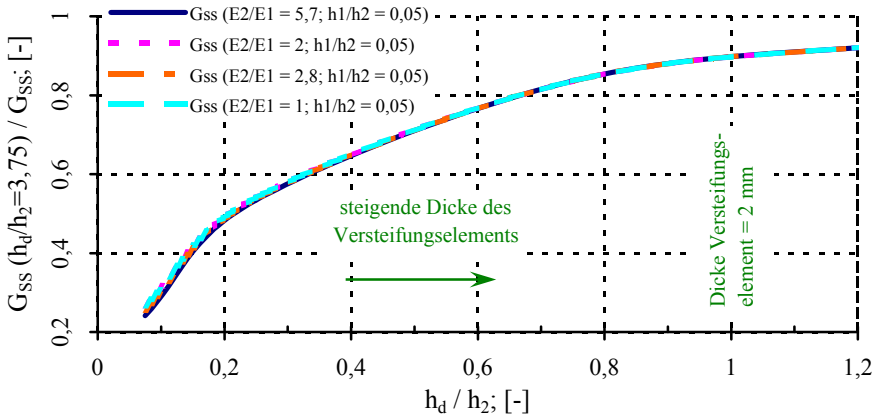


Abbildung C.2: Normierte gespeicherte elastische Energie in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis Versteifungselement/Metallsubstrat für unterschiedliche E-Modulverhältnisse Metallsubstrat/Lot

Für ein Dickenverhältnis $\frac{h_d}{h_2}$ von 1 (wie in Abschnitt C.1 beschrieben) ist kein signifikanter Einfluss im Hinblick auf eine Änderung des E-Moduls des Lotes erkennbar.

Anhang D

Curriculum Vitae

Angaben zur Person

Name	Bernd Josef Kuhn
geboren am	13.09.1974
in	Schwandorf, Bayern
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

Juni 1995	Carl-Friedrich-Gauß Gymnasium Schwandorf
Oktober 1996 - September 1997	Allgemeine Hochschulreife Universität Regensburg
Oktober 1997 - April 2002	Studium der Rechtswissenschaften Fachhochschule Amberg-Weiden
Oktober 2005 bis März 2008	Studium der Umwelttechnik, Schwerpunkt Energietechnik Diplom-Ingenieur Umwelttechnik (FH) Doktorand an der Technischen Universität Clausthal Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften Institut für Metallurgie

Berufspraxis

April 2002 - März 2008	BWM AG, München
April 2002 - September 2005	Spezialist für keramische Hochtemperaturenergiewandler Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e. V. Institut f. Technische Thermodynamik (EN-TT), Stuttgart
Oktober 2005 - März 2008	Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich Institut für Energieforschung - Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2) berufsbegleitende Promotion
seit April 2008	Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich Leitung der Gruppe Hochtemperaturverformung am Institut für Energieforschung - Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)